



Власова Е. В. /к. т. н./
НМетАУ

Особенности структуры межоперационных триполифосфатных покрытий металлопроката

Методами световой, электронной микроскопии и рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (РСМА) установлено, что характерной особенностью структуры триполифосфатных покрытий является наличие на поверхности слоя триполифосфата натрия. Триполифосфатное покрытие характеризуется двумя видами дефектов: первичные – несплошности матрицы (триполифосфат железа) покрытия, заполненные кристаллами триполифосфата натрия, и вторичные – несквозные усадочные трещины в слое высохшего триполифосфата натрия. Определено влияние концентрации водного раствора на размеры и количество кристаллов триполифосфата натрия в покрытии. Ил. 4. Библиогр.: 4 назв.

Ключевые слова: покрытие, триполифосфат натрия, структура, дефекты, поверхность, световая, электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ

The results of studies by light, electron microscopy and X-ray energy dispersive microanalysis (EPMA) surface structure and composition of interoperable tripolyphosphate coatings. It was established that a characteristic feature of the structure of these coatings is the presence on the surface layer of the sodium tripolyphosphate. Tripolyphosphate coating is characterized by two types of defects: primary – discontinuity matrix (iron tripolyphosphate) coating filled with crystals of sodium tripolyphosphate and secondary – non-through shrinkage cracks in the layer of dried sodium tripolyphosphate. The influence of the concentration of the aqueous solution of the size and amount of crystals sodium tripolyphosphate in the coating.

Keywords: coatings, sodium tripolyphosphate, structure, defects, surface, light, electron microscopy, X-ray microanalysis

В условиях промышленного производства для снижения коррозионных потерь металла противокоррозионную защиту металлопроката проводят не только во время хранения и транспортировки, но и между технологическими операциями во время его изготовления. В настоящее время для межоперационной защиты низкоуглеродистого, низколегированного проката используют смазочно-охлаждающие, моющие жидкости с антикоррозионными добавками и пассивационные водные растворы контактных ингибиторов коррозии.

Анализ научно-технической литературы показывает, что в практике металлургического производства, в связи с повышением экологических и экономических требований, возрастает интерес к использованию пассивационных составов, которые нетоксичны и не оказывают вредного влияния на окружающую среду. Обработка металла такими составами формирует на его поверхности тонкопленочные покрытия. В соответствии с требованиями, которые предъявляет практика противокоррозионной защиты, современные межоперационные пассивационные покрытия должны обеспечить эффективную защиту металла от атмосферной коррозии не менее 20-30 дней, не требуя при этом уда-

ления перед последующими технологическими операциями холодной деформации, покраски, эмалирования.

В качестве одного из таких составов может быть использован водный раствор триполифосфата натрия (ТПФ Na), который представляет собой нетоксичный неорганический полимер. Еще одним его преимуществом является возможность получения антикоррозионного покрытия фосфатной природы из щелочного электролита. Известно [1], что покрытия фосфатной природы обладают комплексом физико-химических, адгезионных и хемосорбционных свойств и поэтому широко используются в сочетании с лакокрасочными и полимерными покрытиями для защиты металлов от коррозии, а также в качестве экстразионных и антифрикционных.

В работах [2, 3] рассмотрена возможность использования водного раствора ТПФ Na для формирования защитных покрытий на стали. Результаты исследований показали, что покрытие, сформированное в 12 % водном растворе ТПФ Na потенциодинамическим методом, до потенциалов полной пассивации содержит фосфаты железа и обладает защитными свойствами в растворе 0,1н Na₂SO₄. При этом визуальные наблю-

дения показали, что пленка такого покрытия является гидрофильной. На это указывает характер физических процессов, протекающих в ней при высыхании. Свежеполученная пленка покрытия является толстой, гелеобразной, и может быть относительно легко удалена с поверхности металла. Однако после высыхания, толщина пленки резко уменьшается, повышается ее адгезия к стальной основе. Предположительно, триполифосфатное покрытие по аналогии со строением осадков гидроксидов поливалентных металлов, например, Ni(OH)₂ [4], имеет матричное строение и состоит из двух слоев: первый – тонкий, плотный слой, второй – толстый, гидрофильный.

Отсутствие в литературе сведений о структуре и составе триполифосфатных покрытий, нанесенных на стальную поверхность химическим методом окунания в водные растворы ТПФ Na, определило цель исследований в данной работе.

Цель работы

Исследование структуры и состава химически осажденных триполифосфатных покрытий на стали.

Методика исследований

В качестве подложки для нанесения покрытий использовали прямоугольные образцы холоднокатаной листовой низкоуглеродистой стали марок ст05кп, ст08кп размером 30×40×0,8 мм. Поверхность образцов стали ст05кп для очистки от остатков прокатной смазки обезжиривали спиртом. Для удаления следов ржавчины образцы стали ст08кп обрабатывали в 20 % растворе серной кислоты в течение 30-45 с при температуре 70-80 °С, нейтрализовали в растворе кальцинированной соды, тщательно промывали и высушивали. Перед нанесением покрытий образцы дополнительно обрабатывали наждачной бумагой до металлического блеска, удаляя легкое пожелтение (ржавление). Покрытия наносили на образцы химическим методом окунания в нагретые до 80 °С 4 и 12 % водные растворы, содержащие ТПФ Na. Время обработки составляло 5 мин. Образцы сушили в естественных условиях в течение суток и затем использовали для проведения исследований.

Поэлементный состав покрытий определяли с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6360LA, оснащенного системой рентгено-спектрального энергодисперсионного микроанализа (РСМА) JED 2200, производства японской фирмы JEOL. Работу выполняли при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм, диаметр зоны возбуждения рентгеновского излучения составлял порядка 1 мкм. Состав фаз определяли безэталонным методом расчета фундаментальных параметров: расчетом поправочных коэффициентов отражения

электронов зонда, поглощения характеристического рентгеновского излучения и флуоресценции. Черно-белые изображения поверхности получили во вторичных электронах. Определение химического состава фаз осуществили на участках, отмеченных прямоугольниками, для которых представлены характеристические рентгеновские спектры и примерный состав.

Структуру триполифосфатных покрытий исследовали с использованием светового микроскопа Olympus GX-51 (Япония) и растрового электронного микроскопа (РЭМ) модели 106-И (СЭЛМИ, Украина) при различных увеличениях.

Результаты исследований

Результаты визуального осмотра образцов после нанесения покрытий показали, что по внешнему виду исследуемые покрытия представляют собой тонкие прозрачные слои, обладающие высокой адгезией к стальной подложке.

На рис. 1 приведены результаты РСМА покрытия, полученного из 12 % водного раствора ТПФ Na.

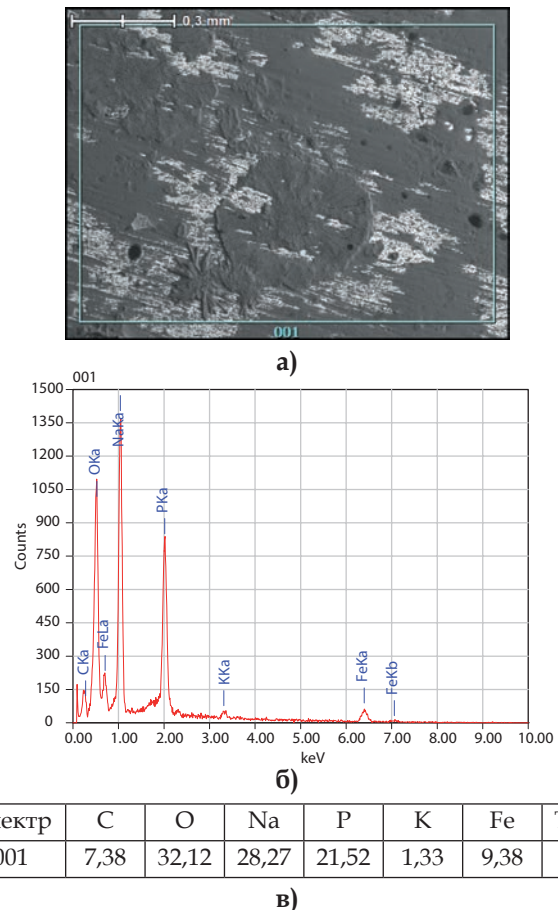


Рис. 1. Результаты РСМА участка поверхности образца с покрытием, полученным из 12 % водного раствора ТПФ Na:

а – микроструктура покрытия с отмеченным участком анализа, ×100; б – спектрограмма участка анализа; в – примерный химический состав анализируемого участка

Как видно на электронограмме анализируемого участка покрытия (рис. 1а), в его структуре присутствуют две составляющие в виде светло-серых и темных участков с четко выраженными границами. Светло-серая составляющая представлена участками неопределенной геометрической формы. Темная составляющая может иметь участки произвольной, глобулярной и дендритоподобной формы. Анализ спектра (001) элементов (рис. 1б, в) показал, что соотношение массовых долей элементов Na, P и O (28:22:32) отвечает составу ТПФ Na – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (31:25:43). Следовательно, полученные экспериментальные данные подтверждают, что темная составляющая на поверхности покрытия представляет собой слой чистого $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, который образовался при высыхании покрытия.

На рис. 2-4 представлены результаты исследований микроструктуры покрытий, химически осажденных на поверхности стальной подложки из водных растворов ТПФ Na различной концентрации при температуре 80 °С в течение 5 минут.

В структуре покрытий (рис. 2) наблюдается наличие глобул. При этом у покрытия, осажденного из 12 % водного раствора ТПФ Na размер глобул больше (рис. 2б) и они достаточно равномерно распределены (рис. 2в). Предположительно эти глобулы состоят из ТПФ Na, который при высыхании покрытия, обладающего гидрофильной матричной структурой, выделяется из водного раствора. Косвенным подтверждением этого служит тот факт, что с уменьшением концентрации ТПФ Na в водном раство-

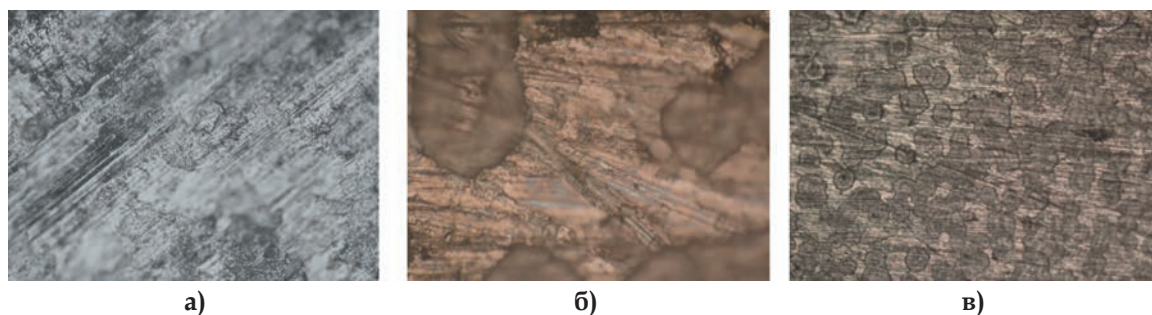


Рис. 2. Микроструктура покрытий на стали ст08кп, осажденных из 4 % (а – $\times 1500$) и 12 % (б – $\times 1500$, в – $\times 100$) водных растворов ТПФ Na, полученная на световом микроскопе Olympus GX-51

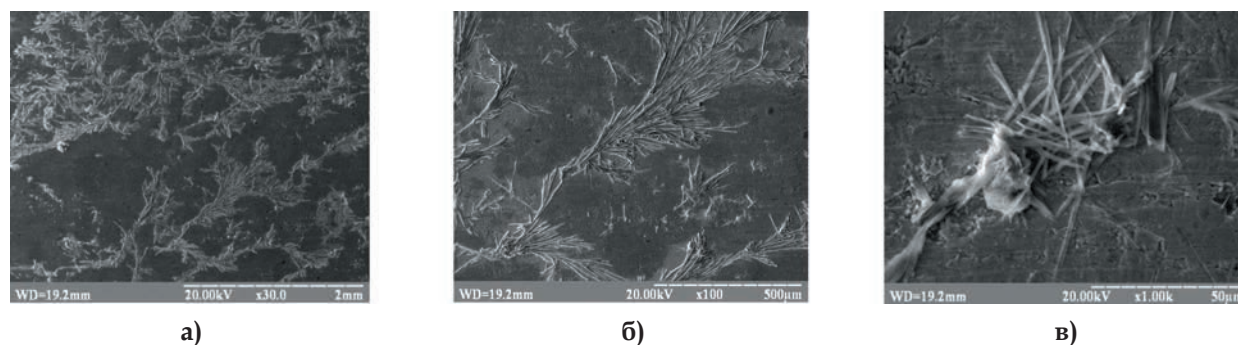


Рис. 3. Макро- (а – $\times 30$) и микроструктура (б – $\times 100$, в – $\times 1000$) поверхности покрытия, химически осажденного на стали ст05кп из 4 % водного раствора ТПФ Na при 80 °С в течении 5 минут

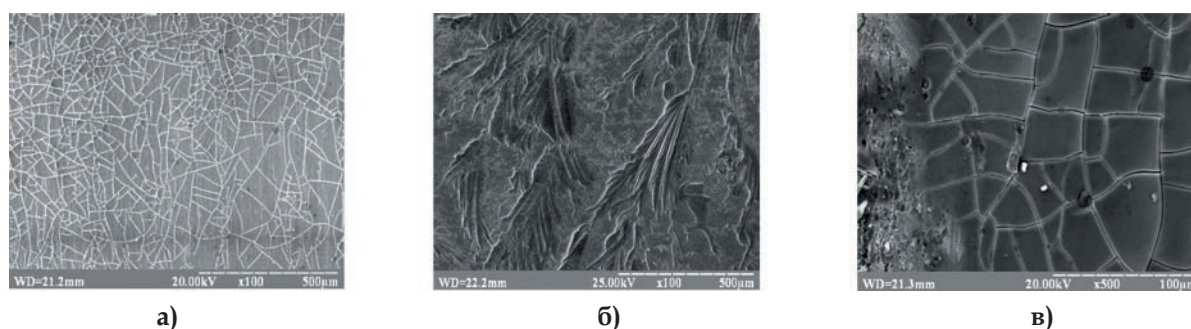


Рис. 4. Микроструктура (а, б – $\times 100$, в – $\times 500$) поверхности покрытия, химически осажденного на стали ст05кп из 12 % водного раствора натрия ТПФ Na при 80 °С в течении 5 минут

ре количество и размеры глобулярной составляющей в микроструктуре покрытий уменьшаются (рис. 2а, б).

При анализе результатов исследований микроструктуры триполифосфатных покрытий, полученных из растворов различной концентрации (рис. 3, 4), исходя из предположения о наличии матричной структуры у таких покрытий и слоя ТПФ Na на поверхности, можно высказать ряд соображений. Во-первых, поверхность покрытий представляет собой слой высохшего водного раствора ТПФ Na исследуемых концентраций. Во-вторых, дендритоподобная составляющая (рис. 3а, б, в, рис. 4б) в виде веерообразных образований протяженного типа содержит игольчатые кристаллы вещества (рис. 3в), которое представляет собой ТПФ Na. Возможно они формируются в местах, где матрица триполифосфата железа наиболее дефектна. Так как формирование матрицы происходит достаточно быстро, поэтому возникает рыхлая, дефектная структура. При высыхании покрытия в зоне дефектов матрицы в соответствии с капиллярным механизмом возникают условия кристаллизации ТПФ Na водного раствора. Данный вид дефектов следует рассматривать как первичные. При этом вероятно располагаются они в местах формирования матрицы триполифосфата железа по границам анодных участков стальной основы.

Влияние концентрации водного раствора ТПФ Na на процессы структурообразования в покрытии (рис. 3, 4) проявляется в том, что размеры кристаллов ТПФ Na в структуре покрытия, полученного из 4 % водного раствора ТПФ Na существенно меньше, чем в структуре покрытия из 12 % водного раствора ТПФ Na. Кроме того, в структуре покрытия, полученного из раствора с большей концентрацией, наряду с участками кристаллов (рис. 4б) находятся участки высохшего водного раствора ТПФ Na со множеством трещин (рис. 4а, в). Возникновение трещин можно объяснить тем, что в процессе высыхания покрытия происходит усадка толстого гелеобразного слоя, содержащего водный раствор ТПФ Na. Поэтому усадочные трещины в слое ТПФ Na на поверхности покрытия следует рассматривать как вторичные дефекты триполифосфатного покрытия. Вместе с тем результаты проведенных исследований показали, что пористость покрытий, полученных из растворов с высокой концентрацией ТПФ Na, определяемая ферроксил-тестом, не обнаружена [4]. Следовательно, усадочные трещины не являются сквозными. Однако, располагаясь в верхнем слое покрытия, они нарушают его сплошность и уменьшают прочность. Несквозные усадочные

трещины в атмосферных условиях выступают в роли концентраторов коррозии, что приводит к снижению защитных свойств триполифосфатного покрытия.

Выводы

1. Методами световой, растровой электронной микроскопии и РСМА установлено, что в структуре поверхности триполифосфатного покрытия, химически осажденного из водных растворов, содержащих ТПФ Na различной концентрации, находится слой кристаллов ТПФ Na.

2. Триполифосфатное покрытие характеризуется двумя видами дефектов: первичные – несплошности матрицы покрытия, заполненные кристаллами ТПФ Na, и вторичные – несквозные усадочные трещины в слое высохшего ТПФ Na.

3. Влияние концентрации водного раствора ТПФ Na на структурообразование покрытия проявляется в том, что количество и размеры кристаллов ТПФ Na в структуре покрытия, полученного из 4 % водного раствора ТПФ Na существенно меньше, чем в структуре покрытия из 12 % водного раствора ТПФ Na.

4. Увеличение концентрации ТПФ Na в водном растворе способствует формированию покрытий, в структуре которых присутствуют участки высохшего ТПФ Na с трещинами усадочной природы.

Библиографический список

1. Григорян Н. С. Фосфатирование: учебн. пособие / Н. С. Григорян, Е. Ф. Акимова, Т. А. Ваграмян. – М.: Глобус, 2008. – 144 с.
2. Research of corrosive behavior steel became in water solution / E. V. Vlasova // XIV international scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering a collective monograph edited by Agata Dudek. Series»: Monographs № 31 Crestochowa, 2013. – Т. 2. – Р. 165-169.
3. Власова Е. В. Влияние температуры на пассивацию низкоуглеродистой холоднокатаной листовой стали в водном растворе триполифосфата натрия / Е. В. Власова, Е. Н. Левко, В. Л. Коваленко, В. А. Коток // *Металлург. и горноруд. пром-сть.* – 2014. – № 3. – С. 45-50.
4. Исследование структуры и свойств современных межоперационных покрытий / А. С. Сутченко, Е. В. Власова, Н. В. Ярошенко // Тез. докл. Межд. науч. практ. конф. «Инновационный потенциал мировой науки XXI столетия» (январь 2014). – С. 61-62.

Поступила 19.02.2015