

УДК 667.622.1'37.27

О. И. Салычиц, ассистент (БГТУ); **С. Е. Орехова**, кандидат химических наук, доцент, декан факультета химической технологии и техники (БГТУ);
В. А. Ашуйко, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **О. В. Оскирко**, аспирант (БГТУ)

ПИГМЕНТЫ С АНТИКОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Получен ряд композиций, которые могут быть использованы в качестве пигментной части лакокрасочных материалов с антикоррозионными свойствами. Определены физико-химические свойства полученных композиций: растворимость в воде, маслосъемность I и II рода, pH водной вытяжки. Проведены электрохимические исследования противокоррозионных свойств полученных пигментов. Установлено, что пигменты являются катодными ингибиторами коррозии, в 2–3 раза снижают плотность тока коррозии и имеют защитный эффект 37–94%.

Pigments for corrosion-resisting paint and varnish materials were synthesized. Physicochemical properties (water solubility, oil-absorption power I and type II, pH of the aqueous extract) of the obtained pigments were determined. Corrosion stability of the synthesized pigments are studied by electrochemical method (in sodium chloride NaCl solutions). It is established that the pigments are cathodic corrosion inhibitors. Corrosion current density decreases by 2–3 times and protective effect of 37–68% is observed in the suspension of synthesized pigments in a solution of sodium chloride.

Введение. Как известно, разрушение металлов происходит в результате их химического или электрохимического взаимодействия с коррозионной средой. Происходящие на поверхности металлов электрохимические или химические процессы приводят к разрушению металлического оборудования.

Вследствие этого коррозия наносит большой ущерб промышленности, так как требует значительных затрат на восстановление оборудования, различных конструкций и сооружений, изготовленных из металла. В промышленно развитых странах потери от коррозии составляют от 2 до 4% валового национального дохода.

Защита металлических поверхностей от коррозии может быть осуществлена путем нанесения на них защитных покрытий: лака, краски, грунтовки, эмали, других металлов. К преимуществам лакокрасочных покрытий по сравнению с другими относятся низкая газо- и паропроницаемость, водоотталкивающие свойства, препятствующие доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов.

Лакокрасочные материалы (ЛКМ), с одной стороны, имеют защитную функцию, а с другой стороны, – декоративную. Сочетание этих функций в большинстве случаев определяет их востребованность. Эффективность и той, и другой функции зависит от состава получаемых материалов и параметров процессов их получения. Цветность любого материала достигается введением в его состав красящих веществ. К числу окрашенных соединений относятся соединения переходных металлов, что обусловлено электронным строением атомов, входящих в их состав. Противокоррозионное действие пигментов обусловлено их способностью создавать в ЛКМ определенную кон-

центрацию пассивирующих ионов, диффундирующих к металлической поверхности и образующих защитные пленки. Ранее основная роль в защите от коррозии отводилась ЛКМ, содержащим пигменты на основе свинца. В настоящее время, в связи с ужесточившимися экологическими требованиями, предпочтение отдается нетоксичным антикоррозионным пигментам.

Однако, как показал анализ научно-технической литературы, известные в настоящее время неорганические пигменты, пригодные для использования в составе антикоррозионных ЛКМ, либо содержат токсичные компоненты, либо обеспечивают весьма скудную цветовую палитру (желтые, красные, коричневые или черные). Таким образом, разработка альтернативных ЛКМ на основе нетоксичных материалов является важной задачей. Добавление соединений переходных элементов в состав пигментов, кроме того, позволяет расширить спектр окраски используемых ЛКМ [1, 2].

Цель настоящей работы – получение пигментов, содержащих соединения переходных элементов, обеспечивающих антикоррозионные свойства ЛКМ, и изучение их свойств.

Основная часть. На основании литературных данных для составления композиции пигментов были выбраны некоторые соединения переходных металлов. Основными требованиями, которыми руководствовались при выборе составляющих, являлись: их низкая водорастворимость, препятствующая их распространению в окружающей среде, низкая маслосъемность I и II рода.

Высокая водорастворимость ограничивает возможность применения ЛКМ в агрессивных средах. При высоком содержании водорастворимых веществ в пигменте снижаются изолирующие свойства покрытий. Чем меньше маслосъемность пигмента, тем ниже стоимость ЛКМ.

Таблица 1

Состав и маслосемость пигментов

Показатель	Пигмент			
	2	3	4	5
Содержание Cr_2O_3 , мас. %	30–40	10–20	40–50	–
Содержание NiO , мас. %	30–40	30–40	–	–
Содержание CaTiO_3 , мас. %	–	–	–	33,3
Содержание $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, мас. %	–	–	20–30	–
Содержание ZnO , мас. %	–	–	20–30	–
Содержание $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, мас. %	–	–	–	33,3
Содержание WC , мас. %	10–20	30–40	–	33,3
Маслосемость I рода, г/100 г	11	12	16	16
Маслосемость II рода, г/100 г	42	38	42	31

Требование нейтральности среды связано с тем, что с уменьшением pH раствора, активность ионов H^+ возрастает, и, как правило, увеличивается скорость коррозии, за исключением тех случаев, когда агрессивная среда оказывает пассивирующее действие и приводит к образованию на поверхности металла защитной пленки.

Получение композиций осуществляли путем смешения индивидуальных веществ, представленных в табл. 1 (точный состав пигментов не указан). Такие составляющие пигментов, как $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, были синтезированы по известным методикам [3]. Приготовленные смеси измельчали в планетарной мельнице, просеивали на медных ситах, отбирали фракции менее 0,2 мм. Остаток подвергали повторному помолу и вновь проводили отсев.

Маслосемость пигментов I и II рода определяли по стандартной методике (ГОСТ 21119). pH 10%-ной водной суспензии устанавливали с использованием прибора для титрования TitroLineEasy.

Коррозионные свойства пигментов исследовали электрохимическим методом по анодным и катодным кривым поляризации стали в суспензиях пигментов в 0,5 моль/л растворе хлорида натрия. Потенциостатические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы были пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. В качестве рабочего электрода использовали пластинку из стали марки Ст3, площадь поверхности которой была 1 cm^2 .

Состав полученных композиций и их физико-химические свойства представлены в табл. 1. На основании результатов проведенных исследований установлено, что все композиции пигментов обладают низкими водорастворимостью и маслосемкостью I и II рода. pH водных суспензий пигментов находится в пределах 6–8.

На рис. 1 изображены поляризационные кривые, снятые в суспензии пигментов 2, 3, 4, а на рис. 2 – в суспензии пигмента 5.

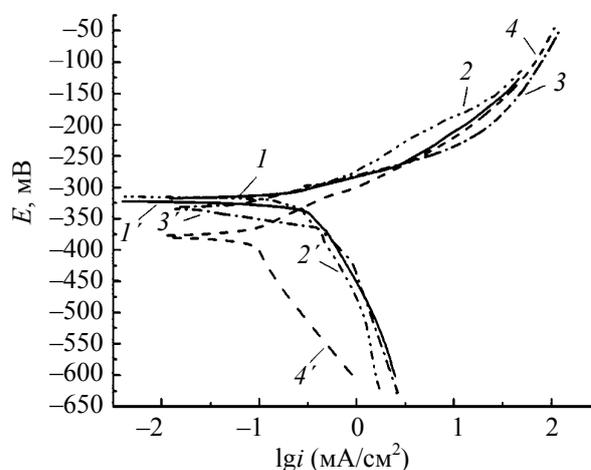


Рис. 1. Анодные (1, 2, 3, 4) и катодные (1', 2', 3', 4') поляризационные кривые, снятые без ингибитора (1 и 1') и в суспензиях пигментов

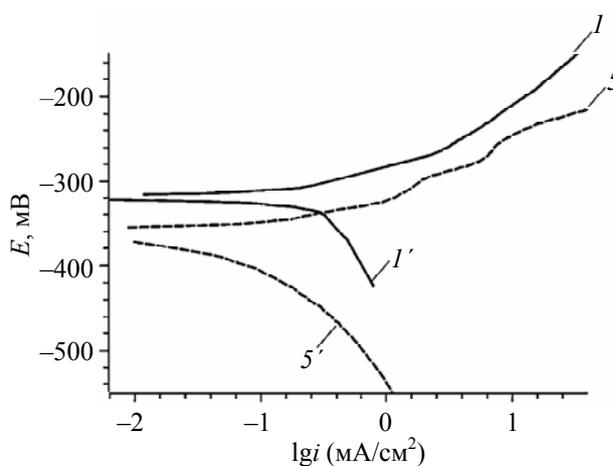


Рис. 2. Анодные (1, 5) и катодные (1', 5') поляризационные кривые, снятые без ингибитора (1 и 1') и в присутствии ингибитора (5 и 5')

Таблица 2

Антикоррозионные свойства пигментов

Образец	Равновесный потенциал коррозии $-E$, мВ	Плотность тока коррозии, mA/cm^2	Скорость коррозии		Эффективность защиты от коррозии	
			Весовой показатель, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{ч})$	Глубинный показатель, мм/год	Защитный эффект, %	Коэффициент защитного действия
1	318	0,126	1,31	1,46	–	–
2	315	0,079	0,82	0,92	37	1,59
3	333	0,039	0,41	0,46	68	3,16
4	378	0,044	0,46	0,51	51,63	2,07
5	365	0,008	0,084	0,093	93,62	15,75

Кривые I и I' – анодные и катодные поляризационные кривые, полученные для раствора хлорида натрия без ингибитора. Как видно из представленных зависимостей, в растворах, содержащих пигменты, бесточный потенциал смещается в область отрицательных значений, что, по-видимому, является результатом адсорбции пигментов на поверхности корродирующего металла и, как следствие, приводит к изменению физических и химических свойств его поверхности.

Присутствие частиц пигмента, адсорбированных на поверхности металла, вызывает изменение кинетики парциальных электрохимических реакций. Как видно из приведенной зависимости (рис. 1 и 2), введение пигментов в водные растворы NaCl увеличивает поляризуемость катодного парциального процесса, в то время как ход анодных поляризационных кривых меняется незначительно.

Поэтому можно сделать вывод, что полученные пигменты являются катодными ингибиторами процесса коррозии железа [4, 5]. Скорость коррозии определяли по пересечению линейных участков анодных и катодных поляризационных кривых вблизи стационарного потенциала корродирующего металла. Количество ингибиторов на скорость коррозионного процесса характеризуется весовым и глубинным показателями, величиной защитного эффекта и коэффициентом защитного действия. Значения рассчитанных коррозионных показателей представлены в табл. 2. Для оценки противокоррозионных свойств пигментов в табл. 2 приведены характеристики коррозионного процесса стали в среде раствора хлорида натрия без пигмента (образец 1). Как видно из полученных данных (табл. 2), исследуемые пигменты обладают противокоррозионными свойствами, так как в несколько раз снижают плотность тока

коррозии и имеют защитный эффект от 37 до 94%. Из сравнения образцов пигментов 2, 3 и 5, в составе которых содержится карбид вольфрама, следует, что минимальный ток коррозии и максимальная эффективность ингибирования отмечены для образцов 3 и 5, имеющих более высокое содержание в своем составе карбида вольфрама. Для пигмента, имеющего более низкое содержание WC (образец 2), плотность тока коррозии выше. Результаты электрохимического исследования коррелируют с результатами исследования физико-химических свойств исследуемых пигментов, представленных выше.

Закключение. Установлено, что все полученные пигменты являются катодными ингибиторами коррозии. Пигменты, содержащие карбид вольфрама, фосфаты никеля и цинка, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты.

Литература

1. Противокоррозионные свойства пигментного фосфоната кальция / О. П. Кузнецова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 5. – С. 14–17.
2. Дринберг, А. С. Неорганические пигменты, производство и перспективы / А. С. Дринберг, Т. В. Калининская, Э. Ф. Ицко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – № 12. – С. 20–28.
3. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
4. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
5. Иванов, Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е. С. Иванов. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.

Поступила 01.03.2012