

## **СИНТЕЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ПО РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Технический прогресс неразрывно связан с возрастающим действием техногенных веществ на окружающую среду, в результате чего происходит усиление коррозионной активности атмосферы, водной среды, почвы. Поэтому защита сооружений, техники, изделий из металлов является актуальной задачей. Одним из наиболее надежных и относительно дешевых способов антикоррозионной защиты является нанесение лакокрасочных покрытий. При окрашивании металлических изделий основную противокоррозионную функцию выполняет грунтовочный слой, защитное действие которого определяется природой компонентов лакокрасочного материала (ЛКМ), который представляет собой многокомпонентные композиции, содержащие пленкообразователи, растворители, пигменты, наполнители и другие добавки, используемые для получения покрытий [1].

Эффективность защитного действия грунтовок определяется их адгезионно-когезионными, диффузионными и электрохимическими свойствами, на которые оказывают влияние все компоненты ЛКМ, в том числе и пигменты, важными характеристиками которых являются укрывистость, коррозионная стойкость, реакция водной вытяжки (рН).

В настоящее время для окраски лакокрасочных материалов используются цинковые белила, диоксид титана, оксид железа (III) (железная слюдка) и др. Однако перечисленные пигменты не обладают необходимой химической стойкостью и водостойкостью.

Неорганические фосфатные пигменты позволяют обеспечивать лакокрасочным покрытиям высокую химическую и коррозионную стойкость, благодаря диссоциации фосфатов под действием воды, проникающей в покрытие с образованием комплексной кислоты, которая реагирует с ионами железа на анодных участках. При этом на стальной поверхности образуются стабильные, прочно удерживаемые комплексные ингибиторы коррозии [2].

Принципиальным отличием предлагаемых фосфорсодержащих пигментов является их структура, полученная на основе твердофазовых реакций. Кристаллическая структура таких пигментов

представлена не только окрашенными фосфатами, но и другими химически стойкими фазами.

В качестве кристаллических решеток-акцепторов при синтезе пигментов используются шпинель первого и второго типа, гранат, диопсид, апатит и др. При включении в решетку указанных минералов ионов переходных металлов (Cr, Fe, Ni, Co, Mn и др.) они приобретают окраску. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазовыми реакциями при температурах (1100-1300°C) в присутствии минерализаторов ( $H_3BO_3$ , NaF,  $CaF_2$ ).

Минерализаторы оказывают существенное влияние, как на кристаллическую решетку синтезируемого материала, так и цвет пигментов. Действие минерализаторов направлено на формирование жидкой фазы, которая расшатывает кристаллическую решетку, приводя ее в активное состояние. Известно [3], что реакционная способность расплава резко возрастает при введении легкополяризуемых ионов, вводимых различными компонентами. Формирующаяся при этом стекловидная фаза, становится более подвижной и способствует раннему завершению процессов не только фазообразования, но и получения новых цветонесущих фаз. Установлено, что при введении в состав масс минерализаторов в количестве 2,5-5 мас.% температура синтеза пигментов снижается на 50-100°C.

Целью данной работы является разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования для синтеза коррозионностойких пигментов со структурой апатита.

Синтез пигментов осуществляли на основе гидроксиапатита, полученного из костяного шрота - промышленного отхода, являющегося продуктом переработки костей крупного рогатого скота при получении преципитата. Костяной шрот обжигали при температуре 800°C. Химический состав обожженного шрота, мас. %:  $Na_2O$  – 0,91;  $MgO$  – 0,75;  $P_2O_5$  – 29,39;  $CaO$  – 69,02. Костяной шрот после выгорания органических веществ содержит минеральную часть с массовым соотношением  $CaO/P_2O_5$  равным 2,36, у гидроксиапатита оно равно 1,31, соответственно.

Синтез пигментов осуществлялся методом пропитки полученного гидроксиапатита 30%-ными растворами солей  $Co(NO_3)_2$  и  $Ni(NO_3)_2$  с последующей сушкой суспензии при температуре 100-160°C в течение 3 часов и последующим обжигом в интервале температур 1000–1100–1200°C с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

В зависимости от вида используемого иона-хромофора и его концентрации в исследуемых системах были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы: голубого, зеленовато-голубого, серо-зеленого, серо-сине-зеленого, лазурного цвета. Синтезированные керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Пигменты, обожженные при температуре 1000°C, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует о недостаточном количестве в них цветонесущей фазы. Выявлено, что оптимальная температура синтеза составляет 1200°C.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на электронном спектрофотометре и спектрофотометре СФ–18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм.

В ходе проведения эксперимента были определены коэффициент отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов.

При повышении температуры обжига и концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  увеличивается чистота цвета. Для кобальтсодержащих пигментов при концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$  10% длина волны составляет 474-476 нм, а чистота цвета - 29-30%, а при концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$  20% чистота цвета - 35-46 %.

Кривые отражения никельсодержащих пигментов с центральной полосой поглощения находятся в области длин волн 530 нм. Цвет пигментов изменяется от зеленого до темно-зеленого. Для никельсодержащих пигментов при концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  10% чистота цвета составляет 20-25%, а при концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  20% чистота цвета - 36-40 %.

Согласно данным рентгенофазового анализа фазовый состав синтезированных пигментов представлен в основном гидроксиапатитом  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , небольшим количеством дифосфата  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , оксидами кобальта и никеля. Вероятно, максимальная температура обжига 1200°C является недостаточной для формирования цветонесущих фаз и окраска пигментов обусловлена в основном адсорбцией ионов-хромофоров на поверхности гидроксиапатита. По мере повышения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов дифосфата кобальта и никеля, и, как следствие, снижение интенсивности пиков их оксидов, что связано с протеканием процессов фазообразования.

Таким образом, при проведении исследований установлено, что при синтезе пигментов с использованием гидроксиапатита цветонесущая фаза образуется на поверхности зерен, поскольку его структура

сохраняется в процессе обжига. Ионы-хромофоры частично диффундируют в аморфизированную структуру апатита. Добавление минерализатора (НзВОз) в составы пигментов способствует улучшению окраски пигментов.

В результате проведенной работы разработаны температурно-временные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих формирование цветонесущих фаз, высокую термическую и коррозионную стойкость. Установлены оптимальные составы с чистотой тона 35-45%, кислотостойкостью к раствору 1 н. HCl 98,7-99,3%, рН водной вытяжки составляет 7,6–11.

Разработанные пигменты оптимальных составов показали высокую противокоррозионную стойкость к воде и к раствору NaCl в составе грунтовки ГФ 0119 при содержании его в грунтовке в 5 раз ниже стандартного пигмента. Пигменты прошли испытания в заводских условиях ОАО «Минский лакокрасочный завод»,

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карякина, М.И. Технология полимерных покрытий / М.И.Карякина, В.Н.Попцов.-М.: Химия, 1983.- 336 с.
2. Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С.Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В.Калинская .-СПб.:НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006.- 168 с.
3. Пищ, И.В. Керамические пигменты / И.В Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.

УДК 544.6

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук;  
В.К. Василец, науч. сотр., Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.;  
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук;  
А.М. Гиро, канд. физ.-мат. наук  
БГУИР, г. Минск

### **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ОЛОВА В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Легкоплавкие сплавы на основе олова и таких металлов как медь, золото, серебро востребованы в качестве бессвинцовых припоев в процессах сборки в приборо-, машино-, авиастроении, в производст-