

В. А. АШУЙКО, Н. П. ИВАНОВА, О. И. САЛЫЧИЦ, О. С. ВОЛЫНЕЦ

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ

УО «Белорусский государственный технологический университет»,
Беларусь, e-mail: oliSa_@list.ru

Проведен синтез неорганических антикоррозионных пигментов, включающих фосфаты переходных металлов (Mn (II), Fe (II), Ni (II), Co (II), Cr (III), Cu (II), Zn (II)) и оксид цинка, для лакокрасочных покрытий металлов. Определены физико-химические свойства полученных пигментов (маслоемкость I и II рода, pH водной вытяжки), изучены их фазовый состав и структура фосфатной части. На основе разработанных составов пигментов изготовлены образцы грунтовок. Противокоррозионная эффективность полученных покрытий исследована электрохимическим методом по анодной поляризации стали с покрытием (системы «металл – покрытие»). Разработанные пигменты характеризуются малым током коррозии, высокой эффективностью защиты (до 98 %) и позволяют расширить цветовую гамму защитных лакокрасочных покрытий металлов.

Введение. В последние годы в связи с интенсивным развитием металлоемких отраслей промышленности, а также ужесточением условий эксплуатации металлических изделий, как в промышленности, так и в городском хозяйстве, важнейшая научно-техническая и экономическая проблема коррозионного разрушения металлов приобрела особую актуальность. Наиболее простым и доступным способом антикоррозионной защиты является нанесение на поверхность металлических изделий защитных лакокрасочных покрытий (лаки, краски, грунтовки, эмали и др.). Важной составной частью антикоррозионных лакокрасочных материалов являются неорганические ингибирующие пигменты, не только обеспечивающие цветность, но и замедляющие или предотвращающие процесс коррозии. Антикоррозионные пигменты импортируются в Республику Беларусь из Испании, Германии, Китая, Чехии, что значительно повышает себестоимость лакокрасочных материалов, производимых отечественными предприятиями. В связи с этим, в комплекс мероприятий по снижению импортозависимости и ресурсоемкости продукции отечественной лакокрасочной отрасли целесообразно включить разработку и применение новых ингибиторов коррозионного процесса, обеспечивающих защитные свойства и широкую цветовую гамму лакокрасочных материалов.

В наибольшей степени современным требованиям по универсальности применения, низкой токсичности, невысокой стоимости, технологическим свойствам и ингибирующей активности отвечают пигментные фосфаты.

Добавление соединений переходных элементов в состав пигментных фосфатов, кроме того, позволяет расширить цветовую гамму используемых лакокрасочных материалов.

Цель работы – синтез и исследование коррозионной устойчивости неорганических антикоррозионных пигментов на основе фосфатов переходных металлов первой вставной декады Периодической системы Д. И. Менделеева (Mn(II), Fe(II), Ni(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Zn(II)).

Экспериментальная часть. С использованием разработанных лабораторных методик проведен синтез пигментов, включающих фосфаты переходных металлов ($Mn_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$, $Ni_3(PO_4)_2$, $Co_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$) и оксид цинка, с содержанием фосфатной составляющей 35–45 мас.%. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучен фазовый состав и структура фосфатной части пигментов. В соответствии с результатами исследования состав синтезированных фосфатов однофазен и представлен ортофосфатами соответствующих переходных металлов моноклинной и орторомбической структуры с различным координационным числом иона переходного металла в структуре фосфата.

Определены маслосъемкость I и II рода (ГОСТ 21119), pH водной вытяжки (10% водных суспензий пигментов) синтезированных композиций пигментов (с использованием pH-метра HI-221 и прибора для титрования TitroLine Easy).

Большинство коррозионных процессов, протекающих в условиях эксплуатации металлов в различных средах (атмосфера, химические производства) носят электрохимический характер. Поэтому противокоррозионную эффективность полученных покрытий исследовали электрохимическим методом по анодной поляризации стали с одно- и двухслойным покрытием (системы «металл – покрытие») в 3 %-ом растворе хлорида натрия. В качестве объектов исследования использовали пластинки из углеродистой стали марки 08 кп толщиной 0,8–1,0 мм, размером 15×70 мм с нанесенным с двух сторон грунтовочным покрытием, содержащим разработанные составы пигментов. Измерения проводили в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 мВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин. Анодные поляризационные кривые фиксировали с использованием потенциостата ПИ–50–1 и программатора ПР–8. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке.

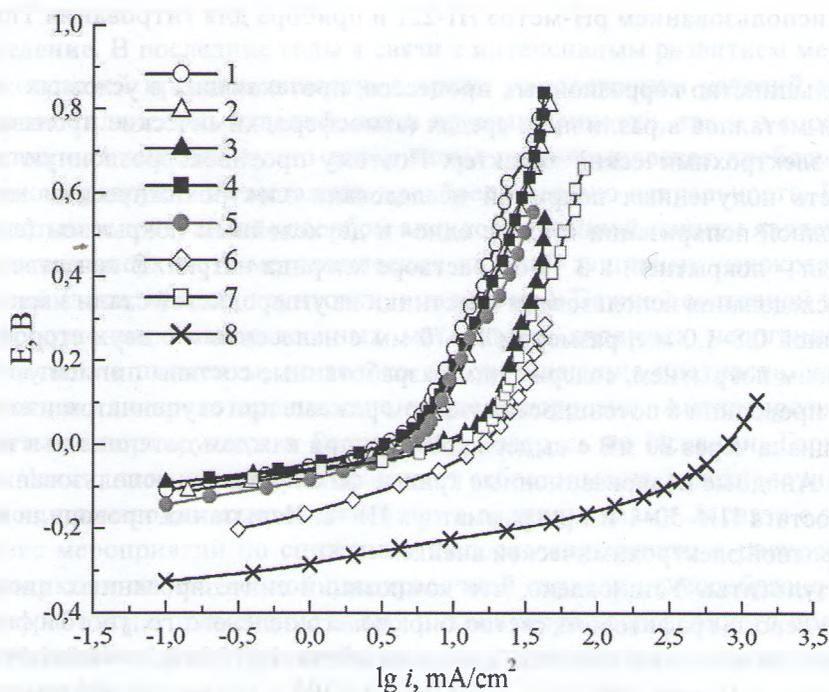
Результаты. Установлено, что композиции синтезированных пигментов светло-серого, графитового, светло-бирюзового, зеленого, голубого и фиолетового цветов обладают невысокой маслосъемкостью I ((15,0±0,5 – 48,0±1,0) г/100 г пигмента) и II рода ((59,0±0,5 – 125,0±2,0) г/100 г пигмента). pH водных вытяжек пигментов составил 6,9–7,9. По ряду фосфатов $Co_3(PO_4)_2$ – $Mn_3(PO_4)_2$ – $Ni_3(PO_4)_2$ – $CrPO_4$ – $Cu_3(PO_4)_2$ – $Fe_3(PO_4)_2$ – $Zn_3(PO_4)_2$ наблюдается снижение маслосъемкости фосфатсодержащих пигментов.

На основе разработанных составов пигментов, содержащих $Mn_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$, $Ni_3(PO_4)_2$, $Co_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$ в композиции с оксидом цинка, изготовлены образцы грунтовок [1–3]. Установлено смещение величины электродного потенциала стали, как с одно- так и с двухслойным покрытием толщиной 18 ± 6 мкм и 31 ± 5 мкм соответственно, в область электроположительных значений (рисунок).

Экстраполяция линейных анодных тафелевских участков поляризационных кривых на стационарный потенциал позволила определить плотности тока коррозии и ток коррозии в среде раствора хлорида натрия.

Количественно действие пигментов-ингибиторов на скорость коррозионного процесса характеризовали весовым K_m (мг/м²·ч) и глубинным Π (мкм/год) показателями, величиной защитного эффекта Z (%) и коэффициентом защитного действия γ [4].

Значения рассчитанных коррозионных показателей стали с однослойным грунтовочным покрытием толщиной 18 ± 6 мкм представлены в таблице. Для оценки противокоррозионных свойств пигментов в таблице приведены характеристики коррозионного процесса стали в среде раствора хлорида натрия в отсутствие пигмента (образец 8).



Потенциостатические анодные поляризационные кривые стали в растворе хлорида натрия: 1–7 — сталь с покрытием, содержащим фосфаты переходных металлов: 1 — Mn (II); 2 — Fe (II); 3 — Ni (II); 4 — Cr (III), 5 — Cu (II), 6 — Zn (II); 7 — Co (II); 8 — сталь без покрытия

**Коррозионные показатели стали с однослойным грунтовочным покрытием
толщиной 18±6 мкм**

Обра- зец	Фосфаты переходных металлов, входящие в состав пигмента	Ток коррозии, мкА/см ²	Скорость коррозии		Эффективность защиты от коррозии	
			Весовой показатель K_m , мг/м ² ·ч	Глубинный показатель Π , мкм/год	Защитный эффект Z , %	Коэффициент защитного действия γ
1	$Mn_3(PO_4)_2$	0,0708	0,73	0,82	98,2±0,6	80,30
2	$Fe_3(PO_4)_2$	0,0310	0,32	0,36	99,2±0,2	183,10
3	$Ni_3(PO_4)_2$	0,0447	0,47	0,52	99,0±0,6	124,70
4	$CrPO_4$	0,0955	0,99	1,10	97,8±0,5	59,20
5	$Cu_3(PO_4)_2$	0,1780	1,85	2,06	96,4±0,4	31,70
6	$Zn_3(PO_4)_2$	5,4810	57,00	63,00	2,54±0,2	1,02
7	$Co_3(PO_4)_2$	1,2045	12,55	13,96	78,73±0,4	4,70
8	—	5,6230	59,00	65,00	—	—

Минимальный ток коррозии стальных образцов с однослойным грунтовочным покрытием толщиной 18±6 в среде раствора хлорида натрия и максимальная эффективность ингибирования среди исследованных композиций пигментов отмечены для составов, содержащих фосфаты никеля (II), марганца (II) и железа (II), которые благодаря своей высокой комплексообразующей способности являются хорошими анодными ингибиторами коррозии.

Проведенные комплексные исследования позволили установить зависимость коррозионной стойкости синтезированных фосфатсодержащих пигментов от природы фосфатов переходных металлов. Механизм противокоррозионного действия фосфатов переходных металлов (М) в составе разработанных пигментов включает диссоциацию фосфата под действием воды (влаги), проникающей в лакокрасочное покрытие, с образованием аквакомплексов переходных металлов $[M_3(PO_4)_2(H_2O)_4]$. В мостиковых молекулах воды атомы водорода подвергаются сильному электростатическому влиянию полей двух положительных ионов переходных металлов, что приводит к отщеплению протона H^+ и появлению вместо мостиковой молекулы воды мостикового иона OH^- . В результате такого процесса оляния аквакомплекса образуется комплексная кислота $([M_3(PO_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]^{2-} + 2H^+)$. Комплексная кислота (или ее комплексы с пленкообразователями) реагируют с ионами корродирующего металла (железа) с образованием на анодных участках стабильных соединений олового типа $[M_3(PO_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]Fe$ — прочно удерживаемых комплексных ингибиторов коррозии, которые приводят к подавлению коррозионного процесса вследствие пассивации анодных участков корродирующей поверхности металла. Таким образом, по мере увеличения размера катиона переходного металла, образующего фосфат, намечается тенденция к увеличению способности к комплексообразованию и соответственно к увеличению коррозионной стойкости фосфатсодержащего пигмента.

По значению глубинного показателя коррозии Π , согласно десятибалльной шкале [4], проведена оценка коррозионной стойкости металла с покрытием, содержащим синтезированные пигменты. Согласно представленной классификации [4] покрытия, содержащие фосфаты марганца (II), железа (II) и никеля (II) относятся к совершенно стойким (глубинный показатель коррозии менее 1 мкм/год). К весьма стойким относят также покрытия, содержащие фосфаты хрома (III) и меди (II).

Таким образом, синтезированные пигменты, содержащие фосфаты переходных металлов в композиции с оксидом цинка, характеризуются малым током коррозии, высокой эффективностью защиты (до 98%) и позволяют расширить цветовую гамму защитных лакокрасочных покрытий металлов. Вышесказанное обуславливает целесообразность использования фосфатсодержащих пигментов в комплексе с другими соединениями переходных металлов в составе лакокрасочных покрытий в качестве эффективного средства противокоррозионной защиты металлов.

Литература

1. Синтез и свойства антикоррозионных пигментов на основе фосфатов и других соединений переходных металлов / В. А. Ашуйко [и др.] // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы 2-го Респуб. науч.-техн. семинара, Минск, 20–21 дек. 2012 г. / Бел. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2012. – С. 107–111.
2. Фосфатсодержащие пигменты для лакокрасочных покрытий металлов с улучшенными антикоррозионными свойствами / В. А. Ашуйко [и др.] // Энергоэффективность и ресурсосбережение: материалы Бел.-Герман. семинара, Минск, 3–5 июня 2013 г. / ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник». – Минск, 2013. – С. 90–93.
3. Разработка составов неорганических антикоррозионных пигментов для лакокрасочных покрытий металлов / О. И. Салычиц [и др.] // Научные стремления-2013: материалы IV Междунар. молод. науч.-практ. конф, Минск, 3–6 дек. 2013 г. / ООО «Лаборатория интеллекта». – Минск, 2013. – С. 362–365.
4. Иванова, Н. П. Коррозия и защита металлов: лаб. практикум / Н. П. Иванова, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2007. – 94 с.

CORROSION RESISTANCE OF INORGANIC PHOSPHATE PIGMENTS FOR PAINT COATINGS OF METALS

Pigments containing phosphate of transitional metals (Mn (II), Fe (II), Ni (II), Co (II), Cr (III), Cu (II), Zn (II)) and zinc oxide for paint coatings were synthesized. Physicochemical properties (oil-absorption power I and type II, pH of the aqueous extract), phase composition and structure of the obtained pigments were determined. Corrosion stability of the paint coatings containing the synthesized inorganic pigments are studied by electrochemical method (in sodium chloride NaCl solutions). It is established that the paint coatings containing the inorganic pigments are capable to decrease of corrosion current density and to increases of protective effect to 98%.