

невозможно, объясняется недостатком в прианодной области лигандов, необходимых для образования комплексных ионов меди и цинка. Это приводит к частичной пассивации анода и, соответственно, к увеличению анодного потенциала. Установлено, что при плотностях тока 1,0–1,2 А/дм² анодный выход по току достигает 70–95%.

Введение в фоновый глицератный электролит латунирования стабилизирующих добавок позволило существенно увеличить его ресурс работы в стационарных условиях. Так, в электролитах, содержащих аммиак, уротропин и дифениламин, выхода из строя электролита при прохождении через него количества электричества более 250 (А·ч)/дм³ не наблюдалось. В электролитах с комплексной добавкой и добавкой столярного клея ресурс работы электролита увеличился в два раза.

Проведенные исследования показали, что лучшие результаты достигнуты при использовании электролитов, содержащих добавки уротропина и первичных аминов в присутствии аммиака. Желтая латунь (содержание меди составляло 65–73%) была получена в электролите с добавкой дифениламина в интервале катодных плотностей тока 1,5–2,0 А/дм². При этом катодный выход по току сплава составлял 65–85%.

Литература

1. Прикладная электрохимия / Под ред. А. П. Томилова. М.: Химия, – 1984. – 520 с.
2. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1991. – 237 с.
3. Поветкин В. В., Иванова Т. И. Исмаилова А. В. Латунирование из трилонатных электролитов. // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции. Т.3; отв. ред. О.Ф. Данилова. – Тюмень: ТюмГНТУ, 2011. – С. 256.

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ

Волынец О.С. ст., Салычиц О.И. ассист.

Научные руководители доцент кафедры ОиНХ, к.х.н., доц. Ашуйко В.А., доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ, к.х.н., доц. Иванова Н.П.

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

Коррозионное разрушение металлов, происходящее при воздействии агрессивных сред (атмосфера, химические производства), вследствие химических и электрохимических процессов, протекающих на поверхности металлов, является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем, приобретающих особую актуальность в последние годы в связи с все более интенсивным развитием металлургических отраслей промышленности, а также ужесточением условий эксплуатации металлов, как в промышленности, так и в городском хозяйстве. Согласно данным отраслевых литературных источников ежегодно около четверти всего произведенного в мире металла разрушается в результате взаимодействия металлических конструкций с коррозионной средой. Восстановление оборудования, различных конструкций и сооружений, изготовленных из металла, требует значительных материальных затрат.

Наиболее доступным для широкого круга потребителей и в некоторых случаях более предпочтительным способом защиты металлов от коррозии является нанесение на поверхность металлических изделий защитных лакокрасочных материалов (лаки, краски, грунтовки, эмали и др.), важной составной частью которых являются пигменты – вещества, обеспечивающие цветность и коррозионную устойчивость лакокрасочных материалов (ЛКМ). Исходя из вышеизложенного разработка составов пигментов, обеспечивающих защитные свойства и широкую цветовую гамму ЛКМ, а также исследование физико-химических и антикоррозионных свойств пигментов является актуальной задачей.

В наибольшей степени современным требованиям по универсальности применения, низкой токсичности, невысокой стоимости, технологическим свойствам и ингибирующей активности отвечают пигментные фосфаты. Противокоррозионное действие пигментов этого (ингибирующего) типа обусловлено способностью фосфатов к комплексообразованию, результатом которого является формирование на поверхности металлического субстрата пленок, пассивирующих коррозию. Кроме того, в условиях коррозионного процесса полифосфатные ионы деполимеризуются и генерируют активные фосфатные радикалы, которые способствуют формированию новых пассивирующих участков на корродирующей поверхности. Однако ингибирующая эффективность фосфатов во многом зависит от концентрации ингибитора в составе ЛКМ или композиции пигмента. Добавление соединений переходных элементов в состав пигментных фосфатов, кроме того, позволяет расширить спектр окраски используемых ЛКМ.

Цель настоящей работы – синтез пигментов, содержащих фосфаты и другие соединения переходных металлов (титанаты, карбиды, оксиды, комплексные соединения), обеспечивающих антикоррозионные свойства ЛКМ, и изучение их свойств.

Синтезированы пигменты, включающие соединения переходных металлов в различных степенях окисления – фосфаты, титанаты, карбиды, оксиды, комплексные соединения ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, CaTiO_3 , WC , Cr_2O_3 , NiO , ZnO , $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_6](\text{OH})_3$) с различным содержанием компонентов [1]. Выбор исходных компонентов обусловлен их низкими химической активностью и водорастворимостью и высокой коррозионной стойкостью. Синтез компонентов, составляющих пигментную часть ЛКМ, ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, Cr_2O_3 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_6](\text{OH})_3$) проводили по разработанному лабораторным методом. Приготовление композиций пигментов осуществляли путем смешения индивидуальных веществ (реактивов марки ч.д.а. или синтезированных веществ), в соответствии с заданной рецептурой. Составляющие пигментной части измельчали на вибрационной центробежно-шаровой мельнице до определенного зернового состава (размер частиц 40–80 мкм) и взвешивали. Смесь взвешенных компонентов подвергали совместному сухому помолу в лабораторной одностаканной планетарной мельнице фирмы «FRITSCHE» до остатка на сите с сеткой № 0063 – 1–2 %. Маслосемость пигментов I и II рода определяли по стандартной методике (ГОСТ 21119). Значение водородного показателя (рН) водных вытяжек (10 % водных суспензий синтезированных пигментов) определяли с использованием рН-метра HI-221 и прибора для титрования TitroLine Easy. На основании проведенных исследований установлено, что композиции синтезированных пигментов зеленого, серо-голубого и коричневого цветов обладают низкими водорастворимостью ($\text{PP} = 1, 02 \cdot 10^{-15} - 4, 72 \cdot 10^{-32}$) маслосемкостью I ((16,0±0,7–40,0±1,2) г/100 г пигмента) и II рода ((31,0±0,5–83,0±2,0) г/100 г пигмента). рН водных вытяжек пигментов составил 6,0–9,5.

Большинство коррозионных процессов, протекающих в условиях эксплуатации металлов в различных средах (морская вода, атмосфера, химические производства), носят электрохимический характер. Поэтому противокоррозионную эффективность пигментов исследовали электрохимическим (потенциодинамическим) методом по анодной и катодной поляризации стали марки Ст3 с площадью рабочей поверхности 1 см² (рабочий электрод) в суспензиях пигментов в 0,5 М растворе хлорида натрия [2], а также по изменению электродных потенциалов стали в суспензиях синтезированных пигментов во времени. Для оценки противокоррозионных свойств пигментов предварительно проводили электрохимические исследования коррозионной стойкости металла в среде раствора хлорида натрия в присутствии пигмента. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом при скорости развертки

потенциала 2 мВ/с, используя программатор IPC-ProM. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$, используя термостат марки U2C.

Экстраполяция линейных анодных и катодных Tafelовских участков поляризационных кривых на стационарный потенциал позволила определить плотности тока коррозии, ток коррозии (при рабочей площади электрода 1 см^2) и потенциал коррозии стали в среде хлорида натрия. Количественно действие пигментов-ингибиторов на скорость коррозионного процесса характеризовали весовым K_m и глубинным Π показателями, величиной защитного эффекта Z и коэффициентом защитного действия γ [2]. Скорость коррозии (весовой и глубинный показатель) определены по плотности тока коррозии.

Установлено, что, в суспензиях пигментов скорость коррозии снижается в 2–11 раз в зависимости от состава пигмента. Пигменты, содержащие гексабензоат железа (III), характеризуются невысокими показателями коррозионной стойкости, что обусловлено, прежде всего, повышенной кислотностью их водных суспензий (рН водных вытяжек составил 6,0).

Пигменты, содержащие ортофосфаты никеля (II), цинка и железа (II) в композиции другими соединениями переходных металлов, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты от коррозии 51–91 %. На основании полученных результатов было принято решение о целесообразности дальнейшей работы в направлении разработки составов пигментов, содержащих фосфаты различных переходных металлов.

Исследованы физико-химические свойства и коррозионная стойкость фосфатсодержащих пигментов в композиции с оксидами переходных металлов. Синтезировано 12 композиций пигментов, включающих фосфаты переходных металлов ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) и оксид цинка, с различным содержанием фосфатной составляющей (от 20 до 80 мас. %). Определены маслосмекость I и II рода и рН суспензий синтезированных композиций пигментов. Величина рН суспензии всех синтезированных пигментов составила 6,9–7,9. Маслосмекость I и II рода синтезированных композиций пигментов составила ((15,0 \pm 0,5–33,0 \pm 1,0) г/100 г пигмента) и ((59,0 \pm 1,–125,0 \pm 2,0) г/100 г пигмента) соответственно. Наибольшая маслосмекость I и II рода характерна для составов пигментов, содержащих фосфат никеля. В целом по ряду фосфатов $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ наблюдается снижение маслосмекости фосфатсодержащих пигментов, что коррелирует с результатами исследования маслосмекости фосфатов в отсутствии их композиции с ZnO .

Оценку защитных свойств синтезированных композиций пигментов проводили с использованием метода измерения электродного потенциала стали в суспензиях пигментов [3]. Измерения электродных потенциалов стальной пластинки (рабочий электрод) с площадью рабочей поверхности – 4 см^2 проводили в соответствии с методикой [3] при непосредственном погружении в раствор электролита (в суспензиях пигментов и в растворе NaCl без пигмента) при непрерывном перемешивании и поддержании внешнего тока поляризации 0,04 А. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Известно [3], что эффективные ингибиторы коррозии, как правило, смещают электродный потенциал в положительную сторону и при достижении защитной концентрации это смещение довольно устойчиво и во времени. Из приведенных данных следует, что для всех пигментов, содержащих фосфаты, в начальный момент времени (до 5 мин) происходит значительное смещение величины электродного потенциала в отрицательную область от –159 до –410 мВ. В ряду синтезированных композиций пигментов, содержащих фосфат

железа (II)– фосфат цинка–фосфат никеля (II), наблюдается увеличение степени смещения электродного потенциала стали в суспензиях синтезированных пигментов в положительную сторону.

На основе разработанных составов пигментов, содержащих $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ в композиции с оксидом цинка изготовлены образцы грунтовок [1]. Противокоррозионную эффективность полученных покрытий исследовали электрохимическим методом по анодной поляризации стали с покрытием в насыщенном растворе хлорида натрия. Установлено смещение величины электродного потенциала стали, как с одно- так и двухслойным покрытием толщиной 21 ± 5 мкм и 47 ± 7 мкм соответственно, в положительную сторону. Увеличение количества фосфатной составляющей в композиции пигмента более 40 мас.% приводит к снижению эффективности ингибирования.

Таким образом, пигменты, содержащие фосфаты никеля (II), цинка и железа (II) в композиции с другими соединениями переходных металлов, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты 51–91 %, что обуславливает целесообразность использования фосфатсодержащих пигментов в комплексе с другими соединениями переходных металлов в составе ЛКМ в качестве эффективного средства противокоррозионной защиты.

Литература

1. Ашуйко В.А. Синтез и свойства антикоррозионных пигментов на основе фосфатов и других соединений переходных металлов / В.А. Ашуйко, Н.Р. Прокопчук, О.И. Салычиц, А.Л. Шутова, О.В. Осирко // «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий»: материалы 2-го Респуб. научно-технич. семинара, Минск, 20–21 дек. 2012 г. / Бел. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2012. – С. 107–111.
2. Салычиц О.И. Пигменты с антикоррозионными свойствами на основе соединений переходных металлов / О. И. Салычиц, С. Е. Орехова, В.А. Ашуйко, О.В. Осирко // Труды БГТУ. – 2012. – №3: Химия и технология неорганических веществ. – С. 16–18.
3. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. – М.:Металлургия, 1966. – 347 с.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ Г. СЕВЕРОДОНЕЦКА

Бурлуцкая А.В., ст. гр. ПЕО-29д

Научный руководитель ст. препод. к.геол.н. Мохонько В.И.

Технологический институт ВНУ им. В. Даля (г. Северодонецк)

Территория г. Северодонецка входит в состав Лисичанско-Рубежанского промышленного региона, освоение которого началось еще в XVII веке. Особенностью рассматриваемой территории является наличие большого количества источников выбросов специфических вредных веществ с различными химическими и технологическими характеристиками, а также их высокая плотность на территории города. Размещение на территории города предприятий не только химической промышленности, но и приборостроительных и машиностроительных предприятий, а также значительное количество автотранспорта, способствовали поступлению в почвогрунты значительного количества тяжелых металлов, характеризующихся высокой токсичностью.

Цель работы - анализ загрязнения почв г. Северодонецка тяжелыми металлами и изучение особенностей распространения наиболее токсичных металлов. Эколого-геохимические исследования территории проводились в 1992 г. Исследования проводились в масштабе 1:10000 путем отбора проб почвы и последующего их