

Текстурное соответствие имеет особенно важное значение для пигментов, используемых в лакокрасочной промышленности, поскольку одним из критериев оценки малярно-технических показателей (укрывистость, маслосъемность) является характер пористой структуры, размер и форма частиц, удельная поверхность. Широко применяемые пигменты и пигменты-наполнители являются, как правило, полидисперсными материалами, при этом у большинства из них, средний размер частиц лежит в пределах 0,2-10,0 мкм, величина удельной поверхности составляет 60-200 м²/г. Частицы пигментных материалов могут иметь сферическую, игольчатую, пластинчатую и другие формы. Для продуктов термообработки, получаемых на основе гальваношламов, образующихся при очистке сточных вод электрокоагуляционным методом или с помощью ферриферрогидрозоля, средний размер частиц не превышает 7 мкм, при этом содержание фракции 0-10 мкм составляет более 90 %. Частицы имеют, как правило, шарообразную форму, при этом фактор формы находится в пределах 0,7-0,9. С уменьшением среднего размера частиц увеличивается насыщенность и яркость цвета пигментных материалов и их кроющая способность.

Таким образом, критерии химического, фазового, текстурного соответствия позволяют осуществлять предварительный анализ и оценка направлений переработки гальваношламов на технические материалы; при этом использование названных критериев дает возможность определить тип пигментного материала, получаемого на основе шлама и условия его переработки с целью получения продукта с комплексом требуемых эксплуатационных свойства.

УДК 666.291.5

И.В. Пищ, проф., д-р техн. наук;
Гвоздева Н.А., доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

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 (pH).

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

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 твердофазных 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 и др. При включении в решетку указанных минералов ионов переходных металлов (Cr, Fe, Ni, Co, Mn и др.) они приобретают характерную окраску, которая обусловлена поглощением света, либо за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1100-1300°C) в присутствии минерализаторов (H_3BO_3 , NaF, CaF_2).

Целью данной работы является разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования для синтеза пигментов структуры граната $3RO \cdot R_2O \cdot 3SiO_2$ при замене SiO_2 на P_2O_5 , которые позволят повысить коэффициент отражения света,

термическую и химическую стойкостью и установить взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, содержания вводимого минерализатора с количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов.

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.

Синтез пигментов осуществлялся в системе $MgO-Al_2O_3-P_2O_5$ (SiO_2) на основе технического глинозема (Al_2O_3) и оксида магния, с использованием 65%-ной ортофосфорной кислоты. Дополнительно в состав масс вводили следующие компоненты: минерализатор (H_3BO_3), оксиды-хромофоры (CoO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3). Порошки исходных компонентов подвергались тщательному совместному измельчению и перемешиванию. Подготовленные образцы обжигали в электрической печи при температурах 1100 – 1150-1200°C с выдержкой температуры 1 ч.

В ходе эксперимента производили эквимолекулярное замещение оксидов MgO и Al_2O_3 на оксиды-хромофоры, а также частичное и полное замещение SiO_2 на P_2O_5 .

В результате проведения эксперимента были получены пигменты широкой цветовой гаммы: светло-зеленого, зеленого, желтого, коричневого, серого, голубого и синего, коричнево-красного цветов. Синтезированные керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Выявлено, что оптимальная температура синтеза 1100°C, при которой получены пигменты с яркой и насыщенной окраской. Для оптимальных составов были определены координаты цветности, доминирующая длина волны и насыщенность цвета пигментов (таблица 1).

В зависимости от вида используемого хромофора пигменты имели окраску различных цветов. Синий и голубой цвет полученных кобальтсодержащих пигментов обусловлен присутствием ионов ко-

бальта, находящихся в тетраэдрическом поле ионов кислорода и наличием образовавшейся цветонесущей фазы пирофосфата кобальта.

Таблица 1 – Цветовая характеристика пигментов оптимальных составов

Ион-хромофор	Координаты цветности			Длина волны, нм	Насыщенность цвета, %	Цвет пигмента
	X	Y	Z			
Co^{2+}	0,32	0,31	0,36	485	32	синий
Ni^{2+}	0,38	0,36	0,24	580	18	желтый
Cr^{3+}	0,35	0,41	0,23	543	56	зеленый
Fe^{3+}	0,34	0,39	0,26	590	28	бледно-красный

Окраска синтезированных желтых никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена тетраэдрической координацией иона никеля (II). Кроме NiO , в образцах синтезированных пигментов присутствует ортофосфат никеля, который окрашивает пигмент в желтый цвет. Пигменты, окрашенные оксидом железа (III), характеризуются коричневым цветом. Окраска, вызываемая Fe_2O_3 , зависит не только от концентрации, но и от равновесия между комплексами железа, имеющими различную координацию, также от температуры синтеза, т.к. при синтезе фосфорсодержащих пигментов с хромофорами NiO и Fe_2O_3 при увеличении температуры синтеза в некоторых составах происходит обесцвечивание пигмента, вследствие образования фосфатов переходных металлов, которые при более высокой температуре обесцвечиваются.

По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза синтезированных пигментов представлена шпинелью состава CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , также присутствуют оксиды кобальта, никеля и хрома. Также на рентгенограммах присутствуют ортофосфаты магния и алюминия, а также ортофосфаты и пирофосфаты переходных металлов, количество которых повышается при увеличении температуры синтеза. По мере увеличения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов шпинели и снижение интенсивности пиков, принадлежащих оксидам переходных металлов, что связано с протеканием процессов фазообразования.

Установлено положительное влияние минерализатора H_3BO_3 на цветовые характеристики синтезированных пигментов. При введении минерализатора в состав пигментной массы происходит усиление насыщенности окраски пигментов на 10-12 %, что подтверждается увеличением значений интенсивности отражения пигментов снижении температуры их синтеза на 80-100 °C.

Установлено, что пигменты, синтезированные на основе указанной системы, обладают высокой химической стойкостью к растворам 20 %-ного NaOH 97,6 – 97,9 % и к 98%-ной H₂SO₄ 98,1-98,4 %.

Значения pH водных вытяжек оптимальных составов пигментов составляют 8,1-11.

Из выше изложенного можно сделать вывод, что полученные пигменты могут быть испытаны в лакокрасочных материалах при приготовлении грунтовок и эмалей, позволяющих улучшить антикоррозионные свойства покрытий.

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 621.35

В.В. Поплавский, В.Г. Матыс, Т.С. Стельмах
(БГТУ, г. Минск)

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время одной из важнейших задач в сфере промышленного производства является создание экологически чистых технологий. Гальванические технологии нанесения функциональных и декоративных покрытий из таких металлов, как хром, кадмий, никель являются одними из наиболее экологически грязных. В качестве альтернативы предлагаются так называемые «сухие» методы нанесения покрытий, в частности вакуумное осаждение металлов [1]. Однако исследований и разработок в этом направлении мало.

В данной работе представлены результаты исследований направленных на разработку альтернативного гальваническому методу формирования коррозионно-стойких защитных покрытий посредством ионно-ассистируемого осаждения металлов. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности