

**АГРАРНЫЕ НАУКИ. БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ.
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ И НАУКИ И ЗЕМЛЕ.**

УДК 640.120, 640.124

Акулич Н.Е., Иванова Н.П., Курило И.И., Жарский И.М.

**ЗАЩИТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛИ 08 КП
ЛАКОКРАСОЧНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ С ПИГМЕНТОМ НА ОСНОВЕ
ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА**

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Атмосферной коррозии подвержены все металлоконструкции, эксплуатируемые на открытом воздухе: трубопроводы и емкостное оборудование наземного расположения, металлические части строений, опор, мостов, эстакад и портовых сооружений. Для защиты металлических изделий от атмосферной коррозии широко используются алкидные лакокрасочные покрытия (ЛКП), основную антикоррозионную функцию в которых выполняют пигменты. Используемые в промышленности желтые пигменты, содержащие шестивалентный хром и соединения свинца, с 2005 года запрещены к применению в лакокрасочных материалах для внутренних работ в странах Европы и в Российской Федерации. Поэтому актуальной задачей является разработка и исследование в качестве желтых антикоррозионных пигментов с лучшими экологическими характеристиками ванадатов висмута [1] и других металлов.

Целью работы является синтез и оценка ингибирующих свойств ванадата висмута на процесс анодного окисления углеродистой стали 08кп в 3 % растворе NaCl, а также исследование защитной способности пигментированного алкидного ЛКП.

Материалы и методы исследования

Ортованадат висмута BiVO_4 синтезировали по методике сольвотермического метода путем смешивания растворов ортованадата натрия и кислого раствора нитрата висмута. Полученный порошок выщелачивали и прокачивали либо при температуре 500 °С в течение 1 ч либо ступенчато при 350, 400, 500, 600°С в течение 10 мин при каждой температуре [1].

Дисперсность синтезированного пигмента рассчитывали по формуле:

$$D=1/r, \quad (1)$$

где r – линейный размер частиц пигмента в преобладающей фракции.

Исследуемое ЛКП представляет собой суспензию пигмента ортованадата висмута BiVO_4 в алкидно-стирольном олигомере с добавлением специальных добавок и растворителя. Содержание BiVO_4 в пигменте 64 мас.%. Лакокрасочные покрытия наносили пневмораспылителем на зашлифованные и обезжиренные ацетоном стальные пластины марки 08кп в один слой толщиной 30-50 мкм, сушку проводили при 20°С в течение суток.

Твердость алкидного покрытия определяли по ГОСТ 5233–89 с помощью маятничкового прибора. Сущность метода заключается в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

Определение прочности лакокрасочных покрытий при ударе проводили в соответствии со стандартом ГОСТ 4765-73. Метод основан на мгновенной деформации металлической пластинки с нанесенным на нее лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец и реализуется с помощью прибора «Удар-тестер» (аналог прибора У2М).

Определение адгезии проводили методом решетчатого надреза (ГОСТ 15140-78).

Для оценки защитных свойств и выбора условий синтеза пигмента BiVO_4 , а также толщины алкидного покрытия в работе использованы электрохимические методы исследования – изучение временной зависимости стационарного потенциала и снятие потенциостатических поляризационных кривых с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8 [2]. Измерение потенциала образцов проводили при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ относительно хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч. Коррозионная среда – 3% NaCl . Плотность тока коррозии $i_{\text{корр}}$ в системах углеродистая сталь – суспензия пигмента определяли графически методом экстраполяции прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, построенных в тафелевских координатах [2]. Для систем углеродистая сталь – алкидное покрытие токи коррозии определяли графически путем пересечения значения стационарного потенциала и прямолинейного участка анодной поляризационной кривой, который при необходимости экстраполировали.

Результаты исследования и их обсуждение

Дисперсность синтезированного порошка по преобладающей фракции составляет $3,33-0,2$ мкм-1. Дополнительное прокаливание ортованадата висмута увеличивает дисперсность порошка, что улучшает его антикоррозионные свойства в ЛКП. Прокаливание порошка при 500°C в течение часа позволяет получить пигмент с дисперсностью $10-0,5$ мкм-1, ступенчато прокаленный при 350, 400, 500, 600°C в течение 10 мин пигмент имеет дисперсность $5-0,33$ мкм-1.

Синтезированный порошок BiVO_4 имеет ярко-желтый насыщенный цвет, номер цвета каталогу RAL 1021 (rare yellow) [3].

Исследуемые лакокрасочные покрытия характеризуются высокими физико-механическими свойствами. Адгезия к стали алкидного пигментированного покрытия характеризуется наивысшими значениями показателей (не более 1 балла). После испытания на адгезию лакокрасочное покрытие не имеет вздутий и отслоений. Прочность покрытий при ударе больше 50 см, твердость составляет 0,3 отн. ед., что является очень хорошим показателем для алкидных грунтовок [4].

Катодные и анодные потенциостатические кривые стали 08кп в 3% растворе NaCl и в суспензии пигмента BiVO₄ в 3% растворе NaCl при перемагнивании представлены на рисунке 1.

Плотность тока коррозии стали 08кп в 3% растворе NaCl без покрытия составляет 2,51 мА/см² (при перемешивании). С введением в 3% раствор NaCl прокаленного ступенчато пигмента BiVO₄ ток коррозии уменьшается до 0,79 мА/см² и до 0,03 мА/см² с введением BiVO₄, прокаленного при 500°C. Более низкие значения анодных токов растворения углеродистой стали в суспензии, содержащей прокаленный при 500°C пигмент, объясняются, по-видимому, его более высокой дисперсностью и способностью к адсорбции, что приводит к большему экранированию поверхности стального электрода.

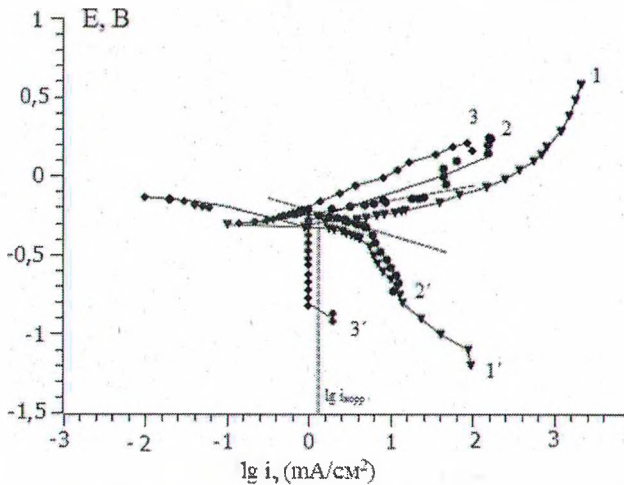


Рисунок 1 – Анодные (1, 2, 3) и катодные (1', 2', 3') поляризационные кривые стали 08кп: 1, 1' - в 3% растворе NaCl, 2, 2' – в суспензии ступенчато прокаленного пигмента BiVO₄, 3, 3' – в суспензии прокаленного при 500°C пигмента BiVO₄. Концентрация пигмента 5 г/дм³

На рисунке 2 (а) представлены временные зависимости стационарных потенциалов системы сталь 08кп – ЛПК с толщиной покрытия 43 и 45 мкм. Потенциалы систем в течение времени сдвигаются в электроотрицательную область и спустя, примерно, 23 ч принимают стационарное значение. По сравнению со стационарным потенциалом углеродистой стали в 3% NaCl (кривая 3) значения потенциалов стальных образцов с пигментированными лакокрасочными покрытиями более положительны (кривые 1, 2), что указывает на значительное замедление протекания анодной реакции растворения стали. При толщине покрытия 43-45 мкм различие в способе прокаливания синтезированного сольвоотермическим методом ортованадата висмута практически не наблюдается.

На рисунке 2 (б) представлены поляризационные кривые в полулогарифмических координатах для системы сталь 08кп – ЛКП с пигментом BiVO_4 , прокаленным ступенчато. Для определения плотности тока коррозии на рисунки нанесены значения стационарных потенциалов систем $E_{ст1}$, $E_{ст2}$.

Ток коррозии стали 08кп в растворе 3% NaCl без нанесенного покрытия составляет $0,32 \text{ mA/cm}^2$. При нанесении алкидного ЛКП с прокаленным при 500°C пигментом BiVO_4 скорость коррозии углеродистой стали 08кп в 3% NaCl уменьшается в 1,2 раза с толщиной покрытия 30 мкм и в 197 раз с толщиной покрытия 50 мкм. Для ЛКП с пигментом, прокаленным ступенчато, ток коррозии уменьшается в 24 раза при толщине 45 мкм.

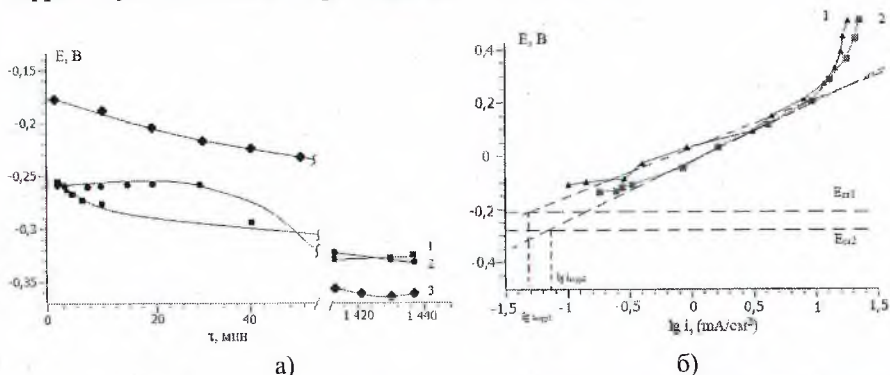


Рисунок 2 – а) стационарные потенциалы системы сталь 08кп – ЛКП с пигментом BiVO_4 , прокаленным при 500°C (1) и ступенчато (2) в 3% NaCl при толщине покрытия: 1 – 43 мкм; 2 – 45 мкм; 3 – сталь 08кп без покрытия;

б) анодные поляризационные кривые системы сталь 08кп – ЛКП с прокаленным ступенчато пигментом BiVO_4 в 3% NaCl при толщине покрытия: 1 – 43 мкм; 2 – 36 мкм.

Выводы

1. Установлено, что различие в способах прокаливания пигмента BiVO_4 , полученного сольвотермическим методом, существенно проявляется при толщинах покрытия до 35 мкм. При толщине покрытия более 36 мкм коррозионная стойкость стали с ЛКП на основе пигментов, прокаленных при 500°C и ступенчатым образом, примерно одинакова.

2. Показано, что синтезированный сольвотермическим методом ортованадат висмута можно рекомендовать для использования в качестве желтого пигмента в лакокрасочной промышленности ввиду его высоких антикоррозионных и физико-механических свойств. Алкидные лакокрасочные покрытия с ортованадатом висмута в качестве пигмента отличаются высокой твердостью, прочностью, адгезией и высокими защитными свойствами.

Литературные источники

1. Опимах О. В., Курило И. И., Жарский И. М. Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвотермическом синтезе // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 4. С. 448–452.

2. Семенова И. В., Хорошилов А. В., Флорианович Г. М. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И. В. Семеновой. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 376 с.

3. RAL color catalog online chart // [Электронный ресурс]. 2015. Режим доступа: <http://www.ralcolor.com/> – Дата доступа: 15.01.2015.

4. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. Москва: Химия, 1987. 224 с.

Akulich N. E., Ivanova N. P I, Kurilo I. I., Zharsky I. M.

PROTECTION OF 08 KP STEEL ITEMS BY BISMUTH ORTHOVANADATE BASED LACQUER COATINGS

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

Yellow pigment BiVO_4 has been synthesized by solvothermal method with the usage of Na_2VO_4 alkaline solution and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ acidic solution as precursors. Dispersibility of obtained pigment is 3,33–0,20 μm^{-1} , oil adsorption– 14 g for 100 g of the pigment. The presence of 5g/l BiVO_4 in the 3% NaCl solution caused a decrease in corrosion current density to 0,794 and 0,032 mA/cm^2 for uncalcined and calcined under 500 °C pigment respectively. 36 μm thick lacquer coating with stepwise calcined BiVO_4 and 35 μm thick coating with calcined under 500 °C BiVO_4 provided the 86,64% and 12,66% value of the defense effect respectively.