

ФОСФАТСОДЕРЖАЩИЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ АНТИКОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

PHOSPHATE CORROSION-RESISTING PIGMENTS FOR PAINT COATINGS OF METALS

В.А. Ашуйко, Н.П. Иванова, О.И. Салычиц, Л.Н. Новикова

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)
oliSa@list.ru

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 металлоемких 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. Прямые потери от коррозии составляют в среднем около 4–5% национального дохода промышленно развитых стран. Однако, во многих случаях вследствие косвенных расходов, вызванных простоями технологических линий, снижением производительности оборудования и качества производимой продукции, нанесенный ущерб может в несколько раз превышать затраты на ремонт и восстановление металлических конструкций и оборудования.

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 лакокрасочных покрытий являются пигменты – вещества, обеспечивающие цветность и коррозионную устойчивость лакокрасочных материалов. Эффективность лакокрасочных покрытий в настоящее время оценивается как комплекс функциональных (противокоррозионных, декоративных, износостойких и пр.), экономических и экологических показателей.

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 лакокрасочного покрытия или композиции пигмента.

Добавление соединений переходных элементов в состав пигментных фосфатов позволит не только скорректировать ингибирующую активность фосфатов, но и расширить цветовую гамму используемых лакокрасочных материалов.

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. 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 разработанным лабораторным методикам. 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 «FRITSCH» до остатка на сите с сеткой № 0063 – 1–2 %. Маслосмолность пигментов I и II рода определяли по стандартной методике (ГОСТ 21119). Значение водородного показателя (pH) водных вытяжек (10 % водных суспензий синтезированных пигментов) определяли с использованием pH-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 ($\text{PP} = 1, 02 \cdot 10^{-15} - 4,72 \cdot 10^{-32}$) маслосмолностью I (($16,0 \pm 0,7 - 40,0 \pm 1,2$) г/100 г пигмента) и II рода (($31,0 \pm 0,5 - 83,0 \pm 2,0$) г/100 г пигмента). pH 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, 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 отсутствие пигмента. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом при скорости разверстки 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 tafelевских участков поляризационных кривых на стационарный потенциал позволила определить плотности тока коррозии, ток коррозии (при рабочей площади электрода 1 см²) 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 . 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 (pH 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 маслосмолоспособность I и II рода и pH суспензий синтезированных композиций пигментов. Величина pH суспензии всех синтезированных пигментов составила 6,9–7,9. Маслосмолоспособность I и II рода синтезированных композиций пигментов составила ((15,0±0,5–33,0±1,0) г/100 г пигмента) и ((59,0±1,–125,0±2,0) г/100 г пигмента) соответственно. Наибольшая маслосмолоспособность 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 маслосмолоспособности фосфатсодержащих пигментов, что коррелирует с результатами исследования маслосмолоспособности фосфатов в отсутствие их композиции с ZnO.

Оценку защитных свойств синтезированных композиций пигментов проводили с использованием метода измерения электродного потенциала стали в суспензиях пигментов. Измерения электродных потенциалов стальной пластинки (рабочий электрод) с площадью рабочей поверхности – 4 см² проводили при непосредственном погружении в раствор электролита (в суспензиях пигментов и в растворе NaCl без пигмента) при непрерывном перемешивании и наложении внешнего тока поляризации 0,04 А. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Известно, 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.

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. Противокоррозионную эффективность полученных покрытий исследовали электрохимическим методом по анодной поляризации стали с покрытием (системы металл – покрытие) в насыщенном растворе хлорида натрия. В качестве объектов исследования использовали пластинки из углеродистой стали 08кп толщиной 0,8–1,0 мм, размером 15×70 мм с нанесенным с двух сторон грунтовочным покрытием, содержащим разработанные составы пигментов. В данном случае измерения проводили в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 мВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин. После погружения образца в раствор определяли величину равновесного потенциала в течение 5 минут. Измерение стационарных потенциалов системы металл – покрытие проводили при температуре 20±2°C в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 часов. Потенциал металла измерялся через 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60 мин, 1 сут. Снятие анодных поляризационных кривых проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1 и программатора задающего напряжения ПР–8. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке.

Не смотря на то, что электродный потенциал не является абсолютным показателем стойкости металла в данной среде, по его установившемуся значению и характеру зависимости от времени можно судить о поведении металла в данной среде. 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. В ряду синтезированных композиций пигментов, содержащих фосфат цинка – фосфат железа (II) – фосфат никеля (II), наблюдается увеличение степени смещения поляризационных кривых в область меньших токов и повышение коррозионной стойкости системы металл – покрытие. Увеличение количества фосфатной составляющей в композиции пигмента более 40 мас.% приводит к снижению эффективности ингибирования.

Разработанные пигменты, содержащие фосфаты никеля (II) и железа (II) в композиции с оксидом цинка, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты 71–99 %, что обуславливает целесообразность использования фосфатсодержащих пигментов в комплексе с другими соединениями переходных металлов в составе ЛКМ в качестве эффективного средства противокоррозионной защиты.