

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2016
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 640.123, 640.145

Н. Е. АКУЛИЧ, И. М. ЖАРСКИЙ, Н. П. ИВАНОВА, И. И. КУРИЛО

**АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ ВИСМУТА И КАЛЬЦИЯ**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru*

Сольвотермическим методом синтезированы ванадаты BiVO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, а также смешанный ванадат $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$. Дисперсность синтезированного пигмента BiVO_4 составляет $3,33\text{--}0,2 \text{ мкм}^{-1}$. Значения маслосмеккости первого рода для синтезированных пигментов BiVO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ составляют 24, 23 и 21 г/100г соответственно, плотности порошков находятся в интервале $4,4\text{--}4,7 \text{ г/дм}^3$. Значения pH водных суспензий для всех исследуемых ванадатов находятся в интервале $7,0 \pm 0,5$, что обеспечивает устойчивость стальной подложки при контакте с пигментами. При введении порошков пигментов в количестве 5 г/дм^3 в 3 %-ный раствор хлорида натрия ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 2,4 раза в присутствии BiVO_4 ; в 5,8 раза в присутствии $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$; в 7,6 раза в присутствии $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Ключевые слова: пигмент, ванадат висмута, сольвотермический метод.

N. E. AKULICH, I. M. ZHARSKY, N. P. IVANOVA, I. I. KURILO

CORROSION INHIBITING PROPERTIES OF BISMUTH AND CALCIUM VANADATE BASED PIGMENTS

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru

BiVO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ and mixed $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ vanadates of chemical composition have been synthesized by solvothermal method. Dispersibility of obtained BiVO_4 pigment is $3,33\text{--}0,20 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$, oil adsorption for BiVO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ and mixed $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ pigments is 24, 23 and 21 g for 100 g of the pigment respectively, density of all synthesized pigments is in range of $4,4\text{--}4,7 \text{ g/dm}^3$. pH value of aqueous suspensions for all obtained pigments is in range of $7,0 \pm 0,5$ that provides immunity of steel substrate in contact with pigments. In presence of pigments (5g/l in 3% sodium chloride solution), corrosion current decreases 2,4 times with BiVO_4 ; 5,8 times with $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ and 7,6 times with $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Keywords: pigment, bismuth vanadate, solvothermal method.

Введение. Коррозия металлических изделий, оборудования и конструкций наносит значительный экономический, социальный и экологический ущерб хозяйству любой промышленно развитой страны. По различным оценкам годовые потери металла от коррозии в мире составляют около 30% от его производства и оцениваются суммой порядка 2,2 трл дол. США, достигая в некоторых странах 3–5% ВВП [1, 2]. В связи с этим на первый план выдвигается задача обеспечения эксплуатационно-технической надежности и коррозионной стойкости конструкционных материалов и металлоконструкций, а также изыскания новых и совершенствования существующих методов защиты металлов от коррозии.

Наиболее распространенным способом защиты крупногабаритных металлоконструкций от атмосферной коррозии служит нанесение лакокрасочных покрытий, при этом в большинстве случаев антикоррозионную функцию в таких покрытиях выполняют пигменты [3]. Считают, что лучшими ингибирующими свойствами обладают хроматы кальция, свинца, кадмия, свинцовый сурик [4]. Однако перечисленные пигменты, содержащие токсичные соединения свинца и шести-

валентного хрома, в странах Европы и в Российской Федерации с 2005 года запрещены к применению в составах лакокрасочных материалов, предназначенных для внутренних работ. Поэтому актуальной задачей является разработка и исследование свойств более экологически безопасных антикоррозионных пигментов, в частности ортованадата висмута [1]. Для снижения себестоимости, повышения защитных свойств пигментов и получения более широкой цветовой гаммы лакокрасочных покрытий в составе BiVO_4 целесообразно проводить полную или частичную замену висмута на более дешевые компоненты, например кальций.

Цель работы – исследование ингибирующих свойств синтезированных сольвотермическим способом ванадатов висмута и кальция на процесс анодного окисления углеродистой стали в 3 %-ном растворе NaCl .

Методика эксперимента. Исследуемые пигменты BiVO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, а также смешанный ванадат $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ синтезировали сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов соответствующих солей, которые смешивали в необходимых мольных соотношениях с последующим выщелачиванием осадка [4]. Полученные соединения высушивали при температуре 70°C в течение 1 ч.

Для оценки ингибирующих свойств синтезированных пигментов использовали потенциостатический метод. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым противозлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ, соединенным с ячейкой жидкостным мостиком, заполненным исследуемым раствором. При снятии поляризационных кривых электрод выдерживали в перемешиваемой суспензии пигмента в 3 %-ном растворе NaCl при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 5 мин до установления стационарного потенциала, а затем, сдвигая потенциал в сторону отрицательных или положительных значений сначала с шагом в 10 мВ до поляризации ± 100 мВ, а затем с шагом 50 мВ до ± 700 мВ через 1–2 мин, фиксировали значение тока. Температуру поддерживали с помощью термостата марки $\text{U}2^{\text{C}}$ с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Поляризационные кривые построены по трем параллельным опытам в шкале стандартного водородного электрода. Токи коррозии находили графически методом экстраполяции тафелевских участков катодных и анодных поляризационных кривых до их пересечения [5].

Колористические характеристики синтезированных порошков определяли по техническому каталогу RAL [6]. Маслосмекость первого рода, плотность полученных порошков, значение pH водной суспензии пигментов определяли по ГОСТам 21119.8–75, Р 52129–2003 и 21119.3–91 соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение. Катодные и анодные потенциостатические кривые, полученные для стали 08кп в 3 %-ном растворе NaCl и в суспензиях синтезированных ванадатов при перемешивании, представлены на рис. 1–4.

В отсутствие пигмента стационарный электродный потенциал составляет $-0,316$ В, плотность тока коррозии $-2,51$ mA/cm^2 (рис. 1, кривые 1, 1'). При введении в электролит ванадатов в количестве 5 $\text{г}/\text{дм}^3$ наблюдается незначительный сдвиг стационарного потенциала в область положительных значений на $\sim 0,1$ В и смещение анодных и катодных ветвей поляризационных кривых в область меньших токов. Токи коррозии углеродистой стали в суспензиях ванадатов зависят от природы пигмента и составляют (рис. 1): для BiVO_4 – $0,79$ mA/cm^2 (кривые 2, 2'), для $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ – $0,43$ mA/cm^2 (кривые 4, 4'), а для $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – $0,33$ mA/cm^2 (кривые 3, 3'). Более выраженные ингибирующие свойства ванадата кальция, по-видимому, можно объяснить тем, что он обладает лучшей адсорбционной способностью к углеродистой стали по сравнению с ванадатом висмута и соответственно в большей степени способствует экранированию поверхности электрода.

Изучение зависимости ингибирующих свойств пигментов от их содержания в 3 %-ном растворе NaCl показало, что введение дополнительного количества ванадатов в исходный раствор не приводит к существенному изменению величины стационарного потенциала (рис. 2–4).

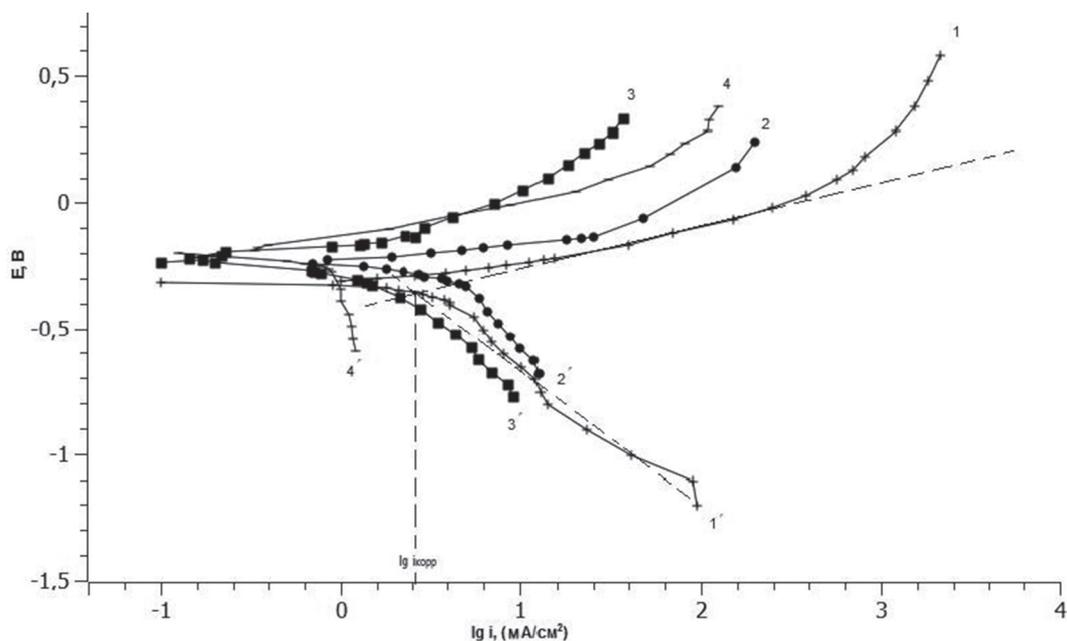


Рис. 1. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 %-ном растворе NaCl, содержащем 5 г/дм³ пигмента: 1, 1' – без пигмента; 2, 2' – BiVO₄; 3, 3' – Ca₃(VO₄)₂; 4, 4' – Ca₃(VO₄)₂·BiVO₄

Анализ поляризационных кривых показал, что увеличение содержания пигментов в суспензии от 1 до 5 г/дм³ приводит к снижению токов коррозии в 2,4 раза с пигментом ортованадата висмута, в 5,8 раза со смешанным пигментом ванадата кальция–висмута, в 7,6 раза с пигментом ортованадата кальция (рис. 5). При введении в фоновый электролит 1 и 5 г/дм³ исследуемых пигментов наблюдается снижение плотности тока коррозии электрода по сравнению с током коррозии в растворе хлорида натрия соответственно в 1,3 и 2,4 раза в присутствии BiVO₄; в 2,2 и 5,8 раза в присутствии Ca₃(VO₄)₂·BiVO₄; в 2,4 и 7,6 раза в присутствии Ca₃(VO₄)₂.

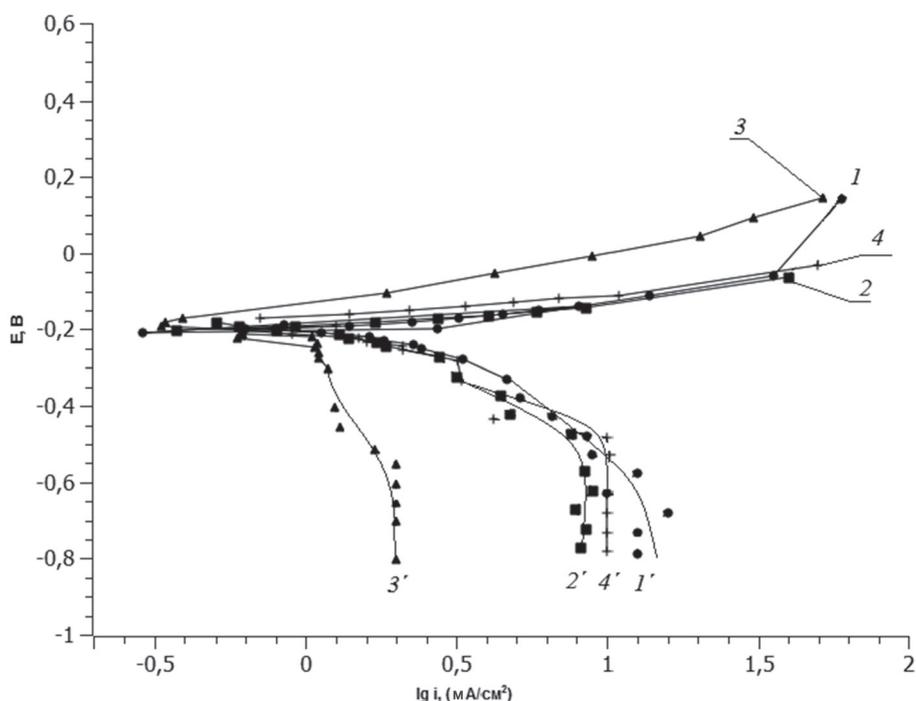


Рис. 2. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 %-ном растворе NaCl, содержащем пигмент Ca₄V₂O₉·BiVO₄, г/дм³: 1, 1' – 1; 2, 2' – 2; 3, 3' – 3; 4, 4' – 5

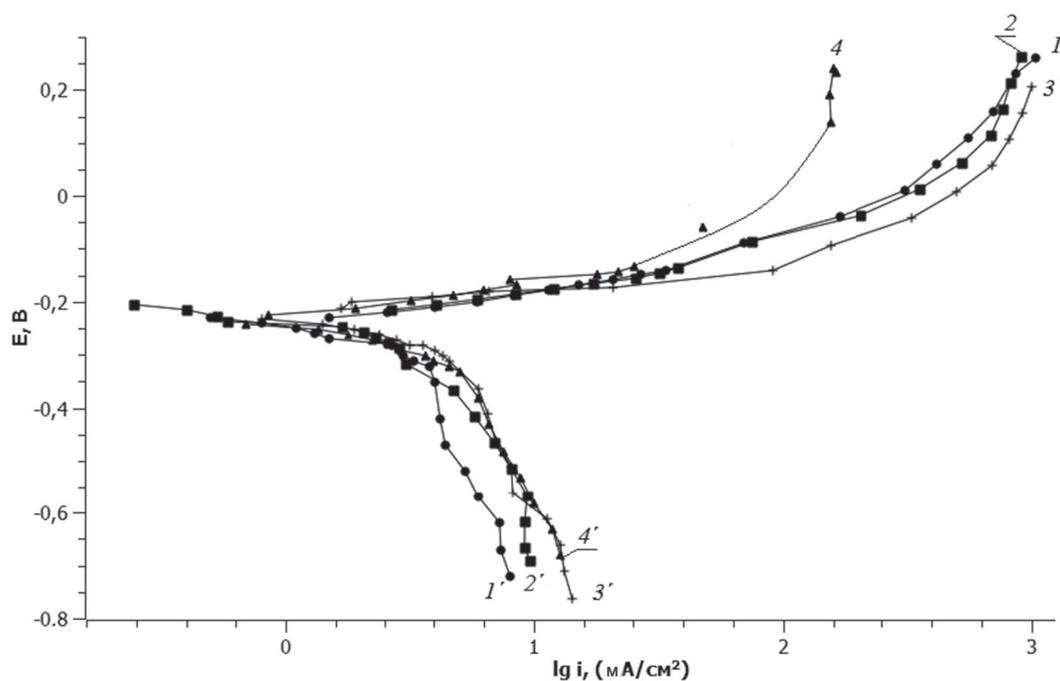


Рис. 3. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 %-ном растворе NaCl, содержащем пигмент BiVO_4 , г/дм³: 1, 1'–1; 2, 2'–2; 3, 3'–3; 4, 4'–5

Значения маслоскости первого рода для синтезированных пигментов BiVO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ составляют 24, 23 и 21 г/100 г соответственно, плотности порошков находятся в интервале 4,4–4,7 г/дм³. Низкая маслоскость и высокая дисперсность пигментов (для BiVO_4 3,33–0,2 мкм⁻¹ [3]) дают возможность применять их для очень твердых покрытий и тонких лакокрасочных пленок [7].

Значения pH водных суспензий для всех исследуемых ванадатов находятся в интервале $7,0 \pm 0,5$, что обеспечивает устойчивость стальной подложки при контакте с пигментами.

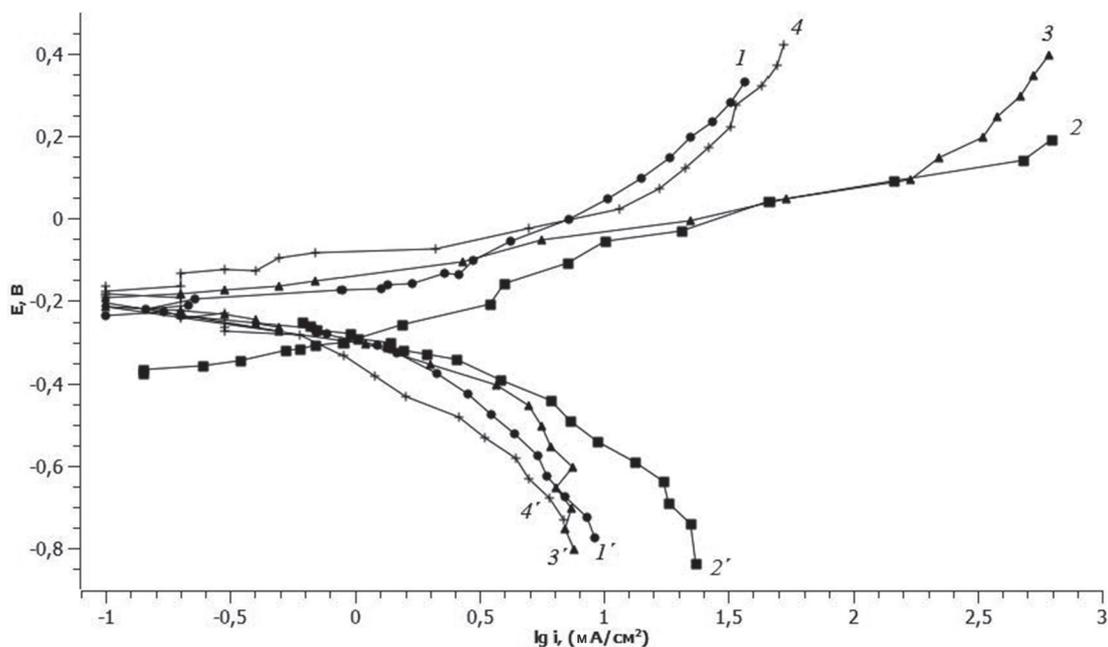


Рис. 4. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 %-ном растворе NaCl, содержащем пигмент $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$, г/дм³: 1, 1'–1; 2, 2'–2; 3, 3'–3; 4, 4'–5

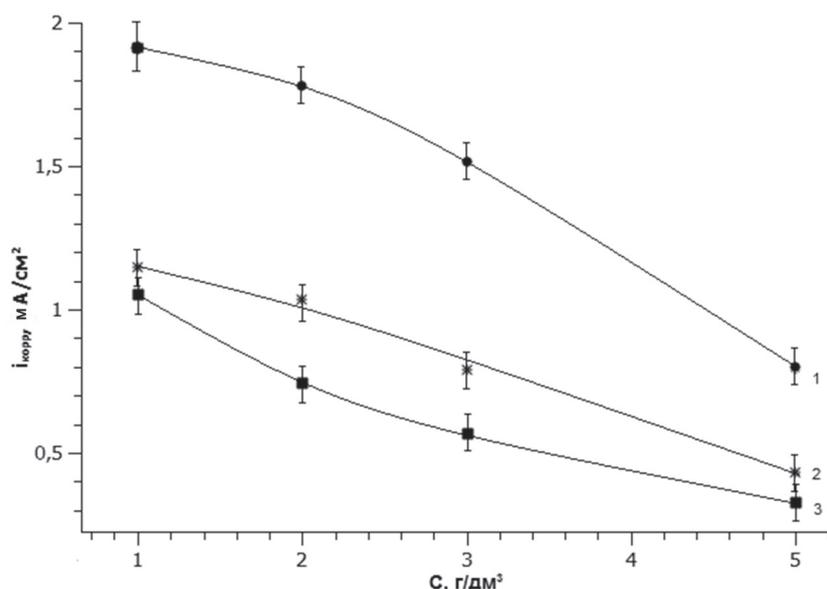


Рис. 5. Зависимость плотности токов коррозии углеродистой стали 08кп от содержания пигментов в суспензиях ванадатов в 3 %-ном растворе NaCl. Пигменты: 1 – BiVO_4 ; 2 – $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$; 3 – $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

Номер цвета по каталогу RAL для пигмента BiVO_4 – 1033 (dahlia yellow), для пигмента $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – 9003 (signal white), для пигмента $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ в соотношении 1:4 – 2013 (perl orange) [6].

Заключение. Проведенные исследования показали, что синтезированные сольвотермическим способом ванадат висмута, кальция и смешанный ванадат кальция–висмута обладают ингибирующими свойствами по отношению к процессу анодного растворения углеродистой стали 08кп. Более выраженный защитный эффект по сравнению с другими ванадатами наблюдается для $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Увеличение содержания исследуемых соединений в их суспензиях в 3 %-ном растворе NaCl приводит к существенному снижению токов коррозии, что в большей степени также характерно для ортованадата кальция. Колористические характеристики полученных ванадатов соответствуют цветам, используемым в настоящее время в промышленности, а физико-химические свойства отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, которые применяются в составах лакокрасочных материалов. Синтезированные порошки BiVO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ более экологически безопасны по сравнению с соединениями, содержащими свинец и шестивалентный хром, и могут быть рекомендованы для использования в качестве антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности.

Список использованной литературы

1. Акулич, Н. Е. Исследования коррозионной стойкости системы углеродистая сталь – алкидное лакокрасочное покрытие с ванадиевыми пигментами / Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова, И. И. Курило // Теория и практика современных электрохимических производств: сб. тез. докл. – СПб., 2014. – С. 184–185.
2. Опимах, О. В. Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвотермическом синтезе / О. В. Опимах, И. И. Курило, И. М. Жарский // Неорган. материалы. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 448–452.
3. RAL color catalog online chart [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: <http://www.ralcolor.com/>. – Дата доступа: 15.01.2015.
4. Жарский, И. М. // Теоретическая электрохимия / И. М. Жарский, Н. Л. Смоляг, А. А. Черник. Лаб. практикум: учеб.-метод. пособие для студентов. – Минск: БГТУ, 2010. – 179 с.
5. Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн, К. А. Жигалова. – М.: Химия, 1987. – 224 с.

Поступила в редакцию 22.12.2015