

Антикоррозионные пигменты на основе фосфатов

Студентка гр. 9 Павлова А.О.

Научный руководитель – Пищ И.В.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Основное назначение антикоррозионных пигментов – замедлить коррозионный процесс на границе металл–покрытие за счет торможением анодного, катодного или одновременно обоих процессов электрохимической коррозии. Ингибирование анодного процесса происходит за счет предотвращения ионизации металла и выделение оксидов на поверхности металла с образованием пассивирующие пленки. Такими свойствами обладают фосфаты цинка, хрома, алюминия, кальция и др.

Механизм антикоррозионного действия фосфатных пигментов заключается в диссоциации фосфата с образованием комплексного пигмента, образуя стабильные ингибиторы коррозии. Кроме того, пигменты могут быть использованы для окрашивания глазурей, флюсов, керамических масс.

Помимо антикоррозионных свойств фосфаты в составе пигментов повышают чистоту тона, увеличивают коэффициент отражения, окрашивающую способность и светостойкость.

Целью работы является получение фосфорсодержащих пигментов, отличающихся хорошими цветовыми характеристиками и высокой химической стойкостью.

В качестве сырьевых компонентов использовали фосфаты кальция природного и техногенного происхождения, глинозема, кварцевого песка и солей 3d-элементов. Апатит, как фосфат природного происхождения, имеет сложную структуру с изоморфными замещениями катиона и аниона. Состав апатита Ковдорского месторождения следующий, мас. %: P_2O_5 – 39,4; CaO – 51,5 – 53,0; Fe_2O_3 – 3,0; Al_2O_3 – 3,0; MgO – 5,0; CO_2 – 2,5 – 2,7; F – 0,9 – 1,0; п.п.п – 0,5 – 1,0.

Фосфорсодержащий отход производства желатина – преципитат кормовой. Он отличается высоким содержанием монофосфата кальция и отсутствием красящих примесей. Преципитат кормовой содержит, мас. %: P_2O_5 – 13,4 – 14,5; CaO – 28,6 – 30,0; минеральных примесей – 1,2 – 5.

Синтез пигментов проводили методом пропитки исходных порошков растворами солей $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, с последующими сушкой и обжигом при 1000, 1050

и 1100 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа. Скорость подъема температуры в печи составлял 5 °С в минуту.

Оптимальные шихтовые составы пигментов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание компонентов шихты

Обозначение пигмента	Содержания компонентов шихты, мас. %					
	апатит	преципитат кормовой	глинозем	кварцевый песок	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
1.1	24,13	–	22,82	12,07	40,98	–
1.2	24,14	–	22,83	12,07	–	40,95
2.1	–	39,09	20,83	6,93	33,15	–
2.2	–	39,10	20,84	6,93	–	33,13

В качестве минерализатора применяли борную кислоту H₃BO₃, которая при нагревании образует стеклообразный В₂О₃. Все оксиды, за исключением BeO, Al₂O₃, ZrO и TiO₂, хорошо растворяются в расплавленном В₂О₃. В₂О₃ положительно влияет на хромофорные свойства пигментов. Ионы переходных металлов имеют не полностью завершённую электронную оболочку и обладают высокой поляризационной способностью. Окрашенность их будет изменяться в зависимости от поляризуемости иона. В присутствии В³⁺ растет поляризуемость аниона в указанных комплексах, благодаря чему усиливается полоса поглощения в видимой области спектра.

Полученные пигменты отличаются высокой насыщенностью цвета. Количество вводимых солей 3d-элементов и температура обжига существенно влияют на цвет самого пигмента. К примеру, пигмент 1.1 при увеличении температуры обжига от 1000 до 1100 °С изменяет окраску от темно-зелено-синего до ярко-синего. Пигмент 2.1 при тех же условиях теряет фиолетовый оттенок, который наиболее ярко проявляется при меньших содержаниях Co(NO₃)₂·6H₂O и температуре 1000 °С. Никельсодержащий пигмент в данном интервале температур имеет широкий спектр цветов – от желтого до зелено-бирюзового цветов. Наибольшую насыщенность цвета имеет пигмент 1.1, которая составляет 57 %. Для пигмента 2.1 – 31%. Пигменты, приготовленные введением оксидов CoO и NiO в исходные порошки по указанным шихтовым составам, имеют насыщенность цвета до 19 %. Таким образом, пигменты, полученные пропиткой растворами солей имеют более высокую чистоту цвета и окрашивание таких пигментов более насыщенное.

Результаты определения химической устойчивости пигментов, полученных при температуре 1100 °С, занесены в таблицу 2.

Таблица 2 – Химическая устойчивость оптимальных составов пигментов

Обозначение пигмента	Кислотостойкость к 4% раствору СН ₃ СООН	Щелочестойкость к 20% раствору NaOH
1.1	99,3	99,2
1.2	99,7	99,6
2.1	98,6	94,4
2.2	96,4	97,3

Из таблицы 2 видно, что пигменты 1.1 и 1.2 имеют высокие показатели химической устойчивости при температуре синтеза 1100 °С. Данная температура термообработки является оптимальной для получения керамических пигментов указанных шихтовых составов.

Пигменты тех же химических составов, но с введением в качестве хромофоров оксидов CoO и NiO в состав базового порошка, имеют кислотостойкость 97,89 % для пигмента 1.1 и 93,86 % для пигмента 1.2. Щелочестойкость составила соответственно

91,88 % и 92,88 %. В сочетании с хорошими цветовыми характеристиками фосфорсодержащие пигменты, полученные пропиткой растворами солей 3d-элементов, перспективны для применения. Апатитосодержащие пигменты 1.1 и 1.2 могут применяться для объемного окрашивания плиточных керамических масс, поскольку апатит является природным сырьем и содержит примеси, которые влияют на чистоту цвета пигмента. Пигмент на основе преципитата кормового может служить для приготовления цветных мастик и глазурей, а учитывая высокую химическую стойкость, синтезированные пигменты могут быть использованы для получения коррозионностойких грунтовок.