

УДК 640.123, 640.145

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

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВАНАДАТОВ ВИСМУТА И КАЛЬЦИЯ

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Сольвотермическим методом и спеканием порошков оксидов металлов синтезированы ванадаты BiVO_4 , $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$. Дисперсность синтезированного пигмента BiVO_4 составляет $10\text{--}0,5 \text{ мкм}^{-1}$, маслосъемность первого рода — 14 г/100 г. Определена эффективная энергия активации процесса растворения стали 08кп в суспензии пигмента ванадата висмута, значения которой составляют 18–48 кДж/моль, что характерно для диффузионной кинетики с замедленной стадией отвода катионов железа от металлической поверхности. Значения pH водных суспензий пигментов BiVO_4 , $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ находятся в пределах 5,6–11,8, что обеспечивает устойчивость углеродистой стали к коррозии. При введении порошков пигментов в количестве 5 г/дм³ в 3 % раствор хлорида натрия ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 9 раз в суспензии пигмента $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$, в 11 раз в суспензии пигмента $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ и в 83 раза в суспензии пигмента BiVO_4 .

Metal vanadates BiVO_4 , $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ and $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ have been synthesized by solvothermal method and sintering of metal oxide powders. Dispersity of synthesized pigment BiVO_4 equals to $10\text{--}0,5 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$, an oil absorption of the first kind makes 14 g/100 g. The effective activation energy of the process of carbon steel anode oxidation in suspension of bismuth vanadate pigment has been determined, the values of which consists of 18–48 kJ/mol, that is typical to diffusion kinetics with slow step of iron cations removal from the metal surface. The pH values of aqueous suspensions of pigments are in the region ab 5,6–11,8 that provides stability of carbon steel. The introduction of $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ and BiVO_4 pigment powders in concentration of 5 g/dm³ into 3 % sodium chloride solution decreases the corrosion current in 9, 11 and 83 times, respectively.

Ключевые слова: ванадат висмута; пигмент; суспензия; ток коррозии; энергия активации.

Keywords: bismuth vanadate; pigment; suspension; corrosion current; activation energy.

Атмосферной коррозии подвержены все металлоконструкции, эксплуатируемые на открытом воздухе: трубопроводы и емкостное оборудование надземного расположения, металлические части строений, опор, мостов, эстакад и портовых сооружений. Защита от коррозии — основное условие увеличения срока службы металлических конструкций.

Из применяемых на практике методов защиты от атмосферной коррозии наиболее распространено и достаточно эффективно нанесение защитных лакокрасочных материалов. В состав лакокрасочного покрытия входят пленкообразующие вещества, наполнители, пигменты, пластификаторы, растворители, катализаторы. Покрытия такого рода не только хорошо защищают от коррозии металлические конструкции и изделия в различных атмосферах, но благодаря наличию пигментов придают им декоративный вид [1].

В настоящее время в связи со сложившимися экологическими требованиями приоритетным направлением является разработка и производство нетоксичных и менее токсичных антикоррозионных пигментов. В качестве новых пигментов предлагается использовать ортованадаты таких металлов, как висмут, кальций, цинк и другие [2, 3], ввиду их лучших экологических характеристик по сравнению с хроматными пигментами, такими как хромат кальция CaCrO_4 , хромат бария BaCrO_4 , хромат стронция SrCrO_4 , хроматы цинка $(\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2, \text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2)$ и хромат свинца $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$. Отсутствие в литературе сведений по электрохимическому поведению углеродистой стали при наличии в коррозионной среде ванадатов металлов свидетельствует об актуальности проводимых исследований.

Целью работы является синтез и исследование влияния ингибирующих свойств ванадатов висмута и кальция на процесс анодного окисления углеродистой стали в 3 % растворе NaCl .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пигмент BiVO_4 синтезировали по методике сольвотермического метода путем смешивания растворов ортованадата натрия и подкисленного раствора нитрата висмута с последующим выщелачиванием осадка и его прокаливанием при температуре 500°C в течение 1 ч [4]; пигмент $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ получали спеканием порошков оксидов кальция и ванадия при 1300°C в течение 10 мин [5]; смешанный пигмент $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ в соотношении 1 : 4 получали сольвотермическим методом из водных растворов ортованадата натрия, сульфата кальция и нитрата висмута с последующим прокаливанием при 70°C в течение 1 ч.

Маслоемкость первого рода, определяемую по минимальному количеству масла (в г или см^3), требующемуся для смачивания 100 г пигмента и получения густой пасты, определяли по ГОСТ 21119.8–75.

Исследование дисперсности полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Диапазон измерения прибора составляет 0,1–602,5 мкм.

Дисперсность синтезированного пигмента рассчитывали по формуле

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

где r — линейный размер частиц пигмента в преобладающей фракции.

Цвет синтезированных порошков определяли по каталогу RAL [6].

Значение pH водной суспензии пигментов находили по ГОСТ 21119.3–91 из результатов двух определений при комнатной температуре.

Определение энергии активации анодного процесса растворения углеродистой стали в суспензии пигментов проводили температурно-кинетическим методом [7]. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые записывали на потенциостате ISP-PRO в комплекте с компьютером при температуре (T) 20; 40; 50; 60 °C в суспензии BiVO_4 с концентрацией пигмента 3 г/дм³ в 3 % растворе NaCl при перемешивании. Вспомогательным электродом служил платиновый, электродом сравнения — хлорсеребряный. Затем поляризационные кривые представляли в координатах $\lg i - 1/T$ при различных значениях перенапряжения η . Угловые коэффициенты полученных прямых, равные $A/2,3R$, позволяют рассчитать значения энергии активации.

Для оценки ингибирующих свойств синтезированных пигментов использовали электрохимический метод. Катодные и анодные поляризационные кривые, отражающие поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп площадью 1 см² в перемешиваемой суспензии пигмента в 3 % растворе NaCl, записывали с использованием потенциостата марки ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Потенциостатические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. После погружения образца в исследуемый раствор определяли величину равновесного потенциала в течение 5–10 мин. Затем через каждые 10 мВ до поляризации ± 100 мВ и через каждые 50 мВ до ± 700 мВ измеряли значение тока с выдержкой 1 мин. Измерения проводили при температуре 15–22 °C. Поляризационные кривые построены по трем параллельным опытам в шкале стандартного водородного электрода.

Токи коррозии углеродистой стали 08кп в суспензии пигмента определяли графически методом экстраполяции прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, построенных в тафелевских координатах [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный порошок ванадата висмута имеет ярко-желтую окраску. Номер цвета по каталогу RAL для пигмента BiVO_4 1021 (rape yellow), для пигмента $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ — 9016 (traffic white), для пигмента $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ в соотношении 1 : 4 — 2013 (perl orange) [6].

Частицы синтезированного ванадата висмута имеют форму, близкую к сферической. Размер зерен в преобладающей фракции (57 %) составляет 0,1–2,0 мкм, дисперсность пигмента BiVO_4 — 10–0,5 мкм^{–1}.

Значения эффективной энергии активации анодного процесса растворения стали 08кп в 3 % NaCl и в суспензии пигмента BiVO_4 , прокаленного при 500 °С, с концентрацией 3 г/дм³ приведены на рис. 1. Значения эффективной энергии активации анодного окисления углеродистой стали в 3 % NaCl, лежащие в интервале 40–78 кДж/моль, указывают на замедленную электрохимическую стадию растворения железа [7].

Эффективная энергия активации анодного процесса растворения стали 08кп в суспензии пигмента BiVO_4 в области перенапряжений 100–300 мВ несколько ниже и находится в пределах 25–48 кДж/моль (рис. 1, кривая 2), что позволяет предположить, что анодная реакция контролируется стадией разряда ионов. В области перенапряжений 300–400 мВ эффективная энергия активации углеродистой стали в суспензии пигмента находится в пределах 18–26 кДж/моль, что характерно для диффузионной кинетики с замедлением стадии отвода катионов железа от поверхности и может косвенно указывать на адсорбцию пигмента на стали.

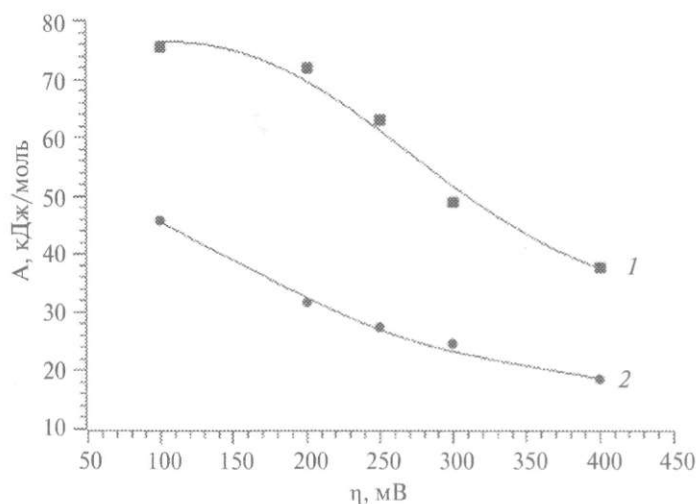


Рис. 1. Зависимость эффективной энергии активации (A) анодного процесса растворения углеродистой стали 08кп от перенапряжения (η):

1 — в 3 % NaCl; 2 — в суспензии пигмента BiVO_4 (3 г/дм³)

Катодные и анодные потенциостатические кривые стали 08кп в суспензии при перемешивании представлены на рис. 2–4. Плотность тока коррозии стали 08кп в 3 % NaCl (рис. 2, кривые 1, 1') составляет 2,51 мА/см².

Анодные и катодные поляризационные кривые углеродистой стали в суспензиях с исследуемыми пигментами сдвигаются в область меньших токов (см. рис. 3, 4). Ток коррозии углеродистой стали в суспензии $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ в 3 % растворе NaCl составляет 0,28 мА/см² (рис. 2, кривые 3, 3'), для пигмента $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ — 0,23 мА/см² (рис. 2, кривые 4, 4'). С введением BiVO_4 ,

прокаленного при 500 °С, ток коррозии стали уменьшается до 0,03 мА/см² (рис. 2, кривые 2, 2'). Однако пассивации углеродистой стали в исследуемых растворах не происходит.

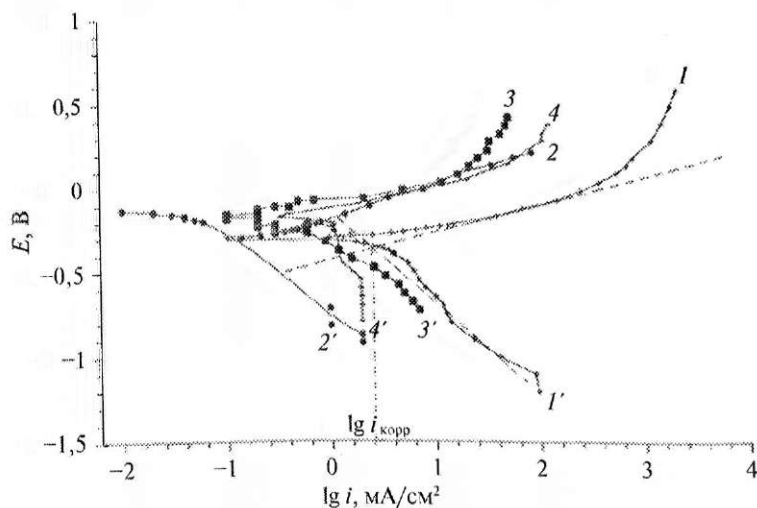


Рис. 2. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 % растворе NaCl, содержащем 5 г/дм³ пигмента: 1, 1' — пигмент отсутствует; 2, 2' — суспензия BiVO₄; 3, 3' — суспензия Ca₄V₂O₉; 4, 4' — суспензия Ca₄V₂O₉ · BiVO₄

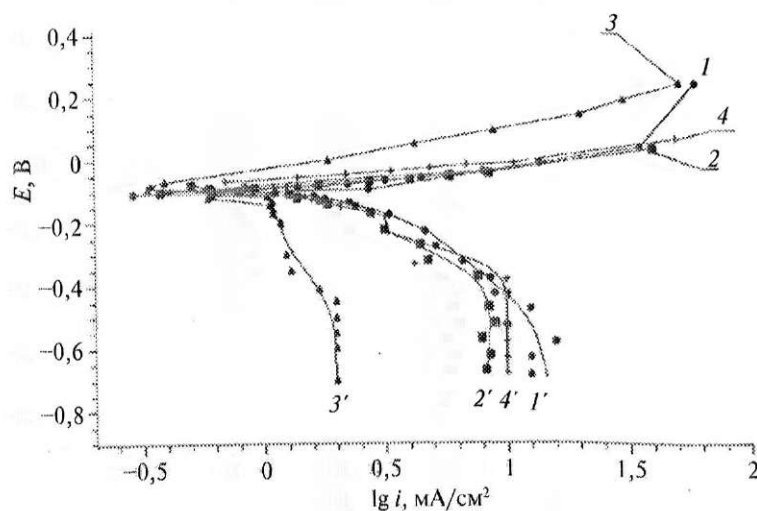


Рис. 3. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 % растворе NaCl, содержащем пигмент Ca₄V₂O₉ · BiVO₄ с концентрацией, г/дм³: 1, 1' — 1; 2, 2' — 2; 3, 3' — 3; 4, 4' — 5

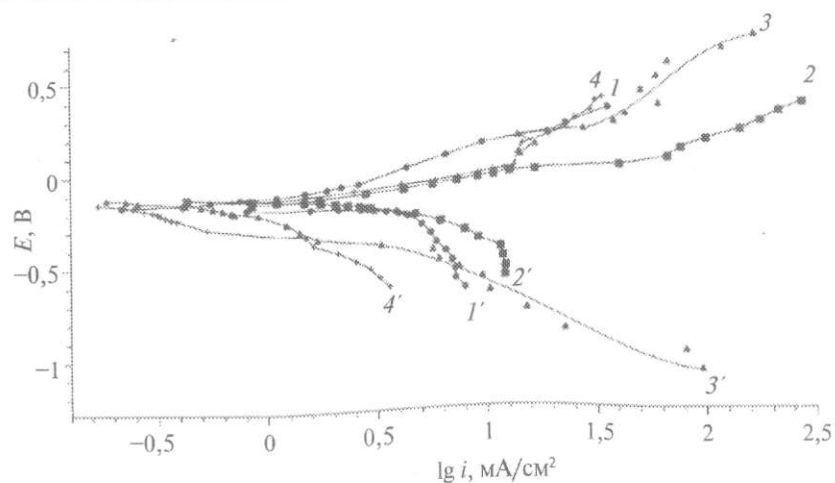


Рис. 4. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 % растворе NaCl, содержащем пигмент BiVO_4 с концентрацией, г/дм³:
1, 1' – 1; 2, 2' – 2; 3, 3' – 3; 4, 4' – 5

На рис. 5 и в таблице представлены зависимости токов коррозии углеродистой стали в суспензиях, содержащих ванадаты висмута и кальция, от их концентраций.

Токи коррозии углеродистой стали 08кп и значение pH суспензии
в зависимости от вида и концентрации пигмента

Пигмент в 3 % растворе NaCl	Концентрация пигмента в 3 % растворе NaCl, г/дм ³	Значение pH	Температура, °C	Плотность тока коррозии $i_{\text{корр.}}$, mA/cm ²
—	—	6,4	20	2,51
BiVO_4	1	5,6	22	1,39
	2	6,2	22	0,96
	3	6,4	21,5	0,07
	5	7,4	21,5	0,03
$\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$	1	10,7	15	0,53
	2	10,9	15	0,50
	3	11,5	16	0,32
	5	11,8	16	0,28
$\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$	1	7,0	17	0,37
	2	6,7	16	0,33
	3	6,4	17	0,29
	5	6,3	19	0,23

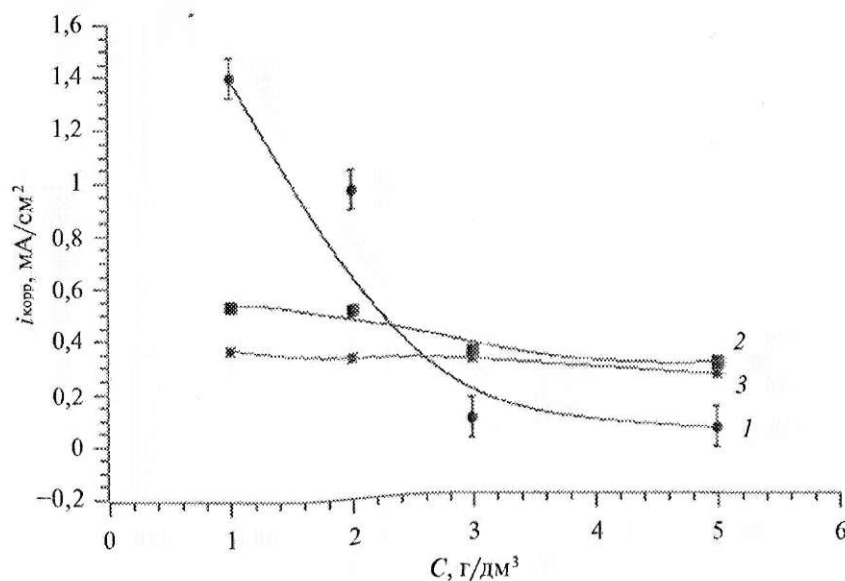


Рис. 5. Зависимость плотности тока коррозии углеродистой стали 08кп от содержания пигмента в суспензии:
1 — BiVO_4 ; 2 — $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$; 3 — $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$

Значения pH водных суспензий с пигментом BiVO_4 находятся в интервале 5,6–7,4, для суспензии с пигментом $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ — 6,3–7,0. Водный раствор ванадата кальция имеет щелочную реакцию: pH находится в пределах 10,7–11,8, что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

В растворах суспензий при концентрациях пигментов $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ 1–2 г/дм³ плотность тока коррозии углеродистой стали 08кп ниже чем в случае ванадата висмута в качестве пигмента (рис. 5, табл.).

С ростом концентрации BiVO_4 в 3 % растворе NaCl от 1 до 3 г/дм³ наблюдается ярко выраженная тенденция к снижению плотности тока коррозии углеродистой стали. В диапазоне концентраций 3–5 г/дм³ происходит плавное уменьшение токов коррозии. При добавлении в раствор NaCl 5 г/дм³ BiVO_4 ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 83 раза.

Наибольшие ингибирующие свойства проявляет ванадат висмута при его концентрации 3–5 г/дм³ в 3 % растворе NaCl, что объясняется его высокой дисперсностью ($10\text{--}0,5\text{ мкм}^{-1}$) и, по-видимому, хорошей адсорбционной способностью, обеспечивающей большее экранирование поверхности стального электрода.

Маслоемкость первого рода синтезированного ванадата висмута составляет 14 г/100 г, что характерно для большинства пигментов, применяемых в ла-

кокрасочной промышленности. Низкая маслосъемкость и высокая дисперсность пигментов дают возможность применять их для очень твердых покрытий и тонких лакокрасочных пленок.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ингибирующее действие синтезированных пигментов $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ и BiVO_4 по отношению к процессу растворения углеродистой стали 08кп в 3 % NaCl значительно проявляется при их концентрации 3–5 г/дм³. При концентрации порошка 5 г/дм³ ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 9 раз в суспензии $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$, в 11 раз в суспензии $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9 \cdot \text{BiVO}_4$ и в 83 раза в суспензии BiVO_4 .

2. Определена эффективная энергия активации анодного процесса растворения углеродистой стали в суспензии пигмента BiVO_4 , значения которой находятся в пределах 18–48 кДж/моль, что косвенно подтверждает адсорбцию пигмента на металлической поверхности и указывает на замедленную стадию отвода катионов железа.

3. Показано, что синтезированные сольвотермическим способом ванадат висмута и смешанный ванадат кальция-висмута могут быть использованы в качестве антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности ввиду их высоких антикоррозионных свойств и низкой маслосъемкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М. : Химия, 1987.
2. Vermoortele F., Buyse E. J. Auf Bismut basierende Pigmente und Verfahren zu deren Herstellung / DE69915490T2. 2005.
3. Акулич Н. Е., Иванова Н. П., Курило И. И. Исследования коррозионной стойкости системы углеродистая сталь – алкидное лакокрасочное покрытие с ванадиевыми пигментами // Теория и практика современных электрохимических производств : сб. тез. докл. СПб., 2014. С. 184–185.
4. Опимах О. В., Курило И. И., Жарский И. М. Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвотермическом синтезе // Неорганич. материалы. 2014. Т. 50, № 4. С. 448–452.
5. Фотиев В. А., Чешницкий С. М., Вазуев Г. В. : пат. 1186573 СССР ; дата публ. : 23.10.1985.
6. RAL color catalog online chart // [Электронный ресурс]. 2015. URL : <http://www.ralcolor.com/> (дата обращения : 15.01.2015).
7. Жарский И. М., Смоляг Н. Л., Черник А. А. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов спец. 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств». Минск : БГТУ, 2010.
8. Семенова И. В., Хорошилов А. В., Флорианович Г. М. Коррозия и защита от коррозии / под ред. И. В. Семеновой. М. : Физматлит, 2006.

Поступила в редакцию 15.12.2014