

И. А. Шубенин, Е. А. Индейкин

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА АММОНИЯ

Ключевые слова: пигмент, противокоррозионные свойства, потенциодинамический метод, спектроскопия электрохимического импеданса, фосфат железа аммония.

Исследованы противокоррозионные свойства пигментов на основе комплексов фосфата железа аммония, с помощью потенциодинамического метода и спектроскопии электрохимического импеданса. Рассмотренные пигменты перспективны благодаря их высоким противокоррозионным свойствам, низкой стоимостью и отсутствием токсичных компонентов.

Keywords: pigment, anticorrosive behavior, potential dynamic method, impedance spectroscopy method, phosphate iron ammonium.

The anticorrosive behavior of pigments based on phosphate iron ammonium complexes was studied with potential dynamic and impedance spectroscopy method. Those pigments available for there low price, while they don't have toxic components and because there good anticorrosive behavior.

Введение

Способность пигментов тормозить коррозионный процесс на границе металл — покрытие обусловлена их частичной растворимостью в воде, переносом образующихся ионов к поверхности металла и торможением анодного, катодного или одновременно обоих процессов электрохимической коррозии. Торможение коррозионного процесса достигается за счет либо увеличения поляризуемости, либо образования пассивных пленок фазового или адсорбционного характера.

Пигменты — анодные ингибиторы затрудняют или предотвращают процесс ионизации металла. Они способны выделять ионы, образующие на поверхности анодных участков пассивирующие пленки, которые изолируют поверхность. Образование пассивирующей пленки происходит в результате либо адсорбции ионов, выделяемых пигментами, либо их взаимодействия с ионами металла.

Пигменты — катодные ингибиторы тормозят коррозионный процесс, замедляя диффузию окислителя, воды и протонов и их восстановление. Наиболее часто в практике этого достигают путем повышения pH на границе пленка — подложка, в результате чего образуются плотные слои нерастворимых солей и уменьшается площадь катодных участков. В большинстве случаев противокоррозионные пигменты являются ингибиторами как катодного, так и анодного процессов электрохимической коррозии [1-2].

В настоящей работе исследованы противокоррозионные свойства пигментов на основе комплексов фосфата железа аммония. Данные пигменты перспективны в виду их невысокой себестоимости, отсутствием токсичных компонентов и хорошим противокоррозионным свойствам.

Противокоррозионную активность пигментов определяли потенциодинамическим методом путем сопоставления анодных поляризационных кривых в суспензии хлорида натрия, и рассчитываемых на их основе токов коррозии, а также методом импеданс-спектроскопии.

Результаты работы и их обсуждение

Исследование противокоррозионных свойств потенциодинамическим методом

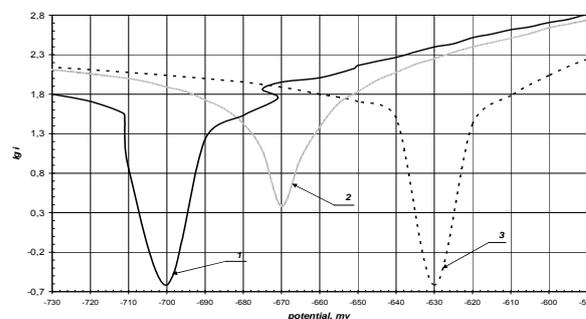


Рис. 1 - Поляризационные кривые стали в присутствии: 1 - керновый пигмент на основе фосфата железа аммония и гематита 2 - фосфат железа аммония; 3 -раствор NaCl 2.5%

Полученные кривые имеют классический характер и позволяют рассчитать параметры коррозионного процесса: плотность тока коррозии и потенциал коррозии. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры коррозионного процесса

Наименование	Ток коррозии, мкА	Плотность тока коррозии, мкА/см ²	Потенциал «коррозии», мВ
Хлорид натрия 2,5%	133,0	64,7	-661,2
Фосфат железа аммония	43,3	21,1	-669,1
Керновый пигмент на основе фосфата железа аммония и гематита	38,5	18,7	-688,8

Из таблицы видно, что исследуемые пигменты обладают противокоррозионным действием.

Наибольшим противокоррозионным действием обладает керновый пигмент и превосходят по своему ингибирующему действию фосфат железа аммония [3].

Протекание коррозионного процесса по электрохимическому механизму зависит от скорости двух сопряженных реакций – катодной и анодной.

При проведении исследования потенциодинамическим методом, визуально было отмечено, что стальной электрод находящийся в суспензии пигмента на основе комплексов фосфата железа не был подвержен коррозии, чего нельзя сказать об электроде который находился в растворе хлорида натрия 2,5 % - он был полностью покрыт ржавчиной.

Проанализировав поляризационные кривые стали в суспензиях пигментов в среде хлорида натрия, можно сделать вывод о том, что пигменты на основе комплексов фосфата железа обладают противокоррозионными свойствами и имеют двойной характер коррозионного торможения. Он замедляет скорость как анодной, так и катодной реакции [4-5].

Снижение скорости анодной реакции объясняется несоответствием скоростей анодной реакции и отвода электронов во внешней цепи или недостаточно быстрого отвода перешедших в раствор ионов металла. Поляризация анода обусловлена также образованием пассивных пленок (труднорастворимых фосфатов) на поверхности металла. Осаждаясь на поверхности они предотвращают растворение металла. Результатом анодного контроля является снижение величины плотности токов «коррозии» коррозионного процесса.

Протекторное действие пигментов на основе фосфата железа аммония проявляется в смещении потенциала в электроотрицательную сторону, увеличением токов. Это является следствием окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} находящегося в составе пигментов. Причина поляризации катода – несвоевременная ассимиляция перетекающих электронов (вследствие недостаточной скорости разрядки катионов) [2].

Из вышесказанного следует, что наибольшим ингибирующим действием обладает керновый пигмент на основе комплексов фосфата железа, у которого меньше значение величины тока и больше смещение потенциала в электроотрицательную сторону.

Пигменты на основе фосфата железа аммония могут быть рекомендованы для применения при производстве противокоррозионных грунтовок.

Исследования противокоррозионных свойств методом импеданс-спектроскопии

Образцы пигментов были испытаны в составе глифталевых и фенолформальдегидных грунтовок. Тетраоксихромат цинка, входящий в состав грунтовок был заменен в одном случае на керновый фосфат железа аммония, во втором - на фосфат железа аммония.

Образцы наносились методом пневматического распыления на стальные пластинки, подготовленные в соответствии с ГОСТ 8832. Перед нанесением поверхность пластинок зачищена шлифовальной бумагой и обезжирена ацетоном. Выдержка образцов перед испытаниями 7 суток.

Оценка защитной способности покрытий методом импеданс-спектроскопии проводилось в соответствии с ISO 16773 на потенциостате IPC-Pro(L), №6706, с использованием анализатора частотного отклика FRA, № 0606. В качестве электролита был взят 3% раствор NaCl.

Результаты испытаний системы покрытия на основе фенолформальдегидной грунтовки.

Спектры электрохимического импеданса для покрытий фенолформальдегидной грунтовки приведены на рис. 2-4. Обозначения к рисункам: Z – величина полного импеданса, Z_{RE} – действительная составляющая импеданса, Z_{IM} – мнимая составляющая импеданса, β – угол сдвига фаз.

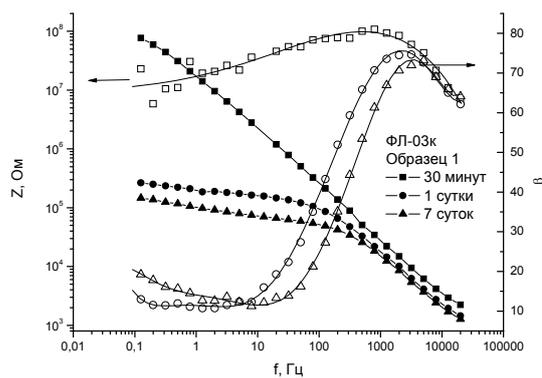


Рис. 2 – Спектры электрохимического импеданса покрытия фенолформальдегидной грунтовки с использованием тетраоксихромата цинка

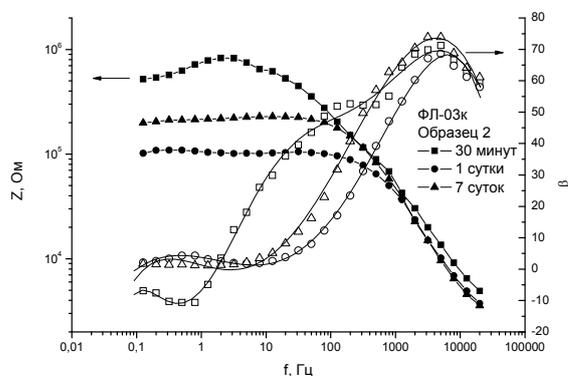


Рис. 3 – Спектры электрохимического импеданса покрытия фенолформальдегидной грунтовки с использованием кернового фосфата железа аммония

Как видно из рис.2-4, через 30 минут после начала испытаний зависимость импеданса от частоты тока для образца, в котором в качестве противокоррозионного пигмента использовался тетраоксихромат цинка носит прямолинейный характер без выхода на плато, что указывает на то, что в этот момент электролит еще не достиг подложки. Для образцов фенолформальдегидной грунтовки с использованием кернового фосфата железа аммония и фосфата железа аммония спектры свидетельствуют, что электролит в этих покрытиях к этому моменту уже достиг подложки.

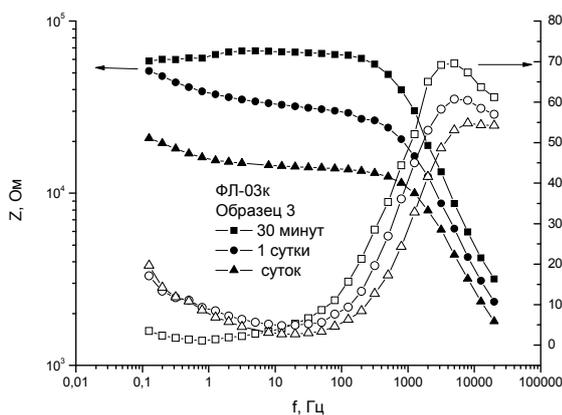


Рис. 4 – Спектры электрохимического импеданса покрытия фенолформальдегидной грунтовки с использованием фосфата железа аммония

Во всех случаях, во время выдержки в электролите значения импеданса, при которых наблюдается плато на низких частотах, постепенно снижались. Как видно из рисунков спектры импеданса для всех образцов через 1 сутки выдержки в электролите очень близки, из чего следует, что через сутки, электролит в одинаковой степени проник через покрытие до подложки.

Анализируя круговые диаграммы (рис. 2-4) видно, что в случае с покрытием грунтовки на тетраоксихромате цинка и фосфате железа аммония уже через 1 сутки после начала испытаний на диаграммах присутствует начало второго полукруга, что указывает на наличие двух процессов. Первый полукруг (на высоких частотах) отвечает за быстрый процесс диффузии электролита в покрытие, второй полукруг (на низких частотах) по всей вероятности появляется из-за начала пассивации поверхности металла в случае использования тетраоксихромата и процесса окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} в составе пигмента в случае использования чистого фосфата железа аммония. Через 7 дней выдержки в электролите величина импеданса на низких частотах уменьшается, хотя характер кривых не изменяется. Это указывает на то, что в системе продолжают идти два параллельных процесса – диффузия электролита и указанные выше электрохимические процессы [4-5].

Для покрытия фенолформальдегидной грунтовки с использованием кернового пигмента (Рис. 3) на всем протяжении испытаний присутствует только один полукруг на круговой диаграмме, отражающий диффузию электролита к подложке. Обращает на себя внимание частичный переход круговой диаграммы на начальной стадии в отрицательную область Z_{IM} , что, возможно, связано с электрической проводимостью оболочек кернового пигмента.

Результаты испытаний системы покрытия на основе глифталевой грунтовки.

Для оценки противокоррозионных свойств покрытий на основе глифталевой грунтовки были построены спектры электрохимического импеданса и круговые диаграммы.

Поскольку покрытия по глифталевой грунтовке двухслойные, то соответственно величины импеданса этих покрытий несколько выше, чем у однослойных покрытий фенолформальдегидной грунтовки. По этой же причине через 30 минут испытаний электролит не достиг подложки ни в одном из образцов. Для покрытия глифталевой грунтовки с использованием фосфата железа аммония спектры импеданса одинаковы на протяжении всего периода испытаний и имеют форму, характерную для покрытия, в котором электролит еще не достиг подложки.

Для покрытия, сформированного из глифталевой грунтовки, наполненной тетраоксихроматом цинка после проникновения электролита через 7 суток на круговой диаграмме появляется второй полукруг, что свидетельствует о начале процесса пассивации поверхности металла [4-5].

Для покрытия, сформированного из глифталевой грунтовки, содержащего керновый пигмент круговая диаграмма уже через сутки приобретает форму полукруга. Это происходит в результате проникновения электролита через покрытие до подложки. Причем следует отметить, что на протяжении испытаний второй полукруг не появляется, как и в случае покрытий фенолформальдегидной грунтовки.

Таким образом, по результатам оценки покрытий глифталевой и фенолформальдегидной грунтовок, содержащих в составе различные противокоррозионные пигменты (тетраоксихромат цинка, чистый и керновый фосфат железа аммония), методом импеданс-спектроскопии за исследуемый период испытаний установлено, что их противокоррозионное действие, практически одинаково и отличается только механизмом.

Литература

1. Ермилов, П.И. Индейкин, Е.А. Толмачев, И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. - Л.: Химия, 1987.-240 с.
2. Яковлев, А.Д. Химия и Химическая технология.- Л.: Химия, 1989.-383 с.
3. Пат. 2456316 Российская Федерация, МПК C09C1/22. Способ получения пигмента, содержащего фосфат железа/ Шубенин И.А., Индейкин Е.А.; заявитель и патентообладатель Шубенин И.А. - №2010139266/05; заявл. 24.09.2010; опублик. 20.07.2012. Бюлл. №20. – 4 с.
4. ASTM. Standard Test Method for Measurement of Impedance of Anodizing Coatings on Aluminum. 2003.- В 457-67.
5. ASTM. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 2004.- G 3-89.