

Закключение. Результаты исследований показали, что в процессе напыления шарового пальца покрытие формируется не равномерно, что может привести к неравномерному износу поверхности шарового пальца, а также повышенному расходу материала покрытия.

Было предложено изменить угол наклона плазмотрона таким образом, чтобы увеличить площадь перекрытия струи плазмы напыляемой поверхностью шарового пальца и сделать толщину покрытия более равномерной, а также уменьшить расход дорогостоящего порошка для напыления на 15%.

Список цитируемых источников

1. Кудинов, В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В. В. Кудинов, Г. В. Бобров. — М. : Металлургия, 1992. — 432 с.

Материал поступил в редакцию 22.07.2013 г.

О. В. Опимах, И. И. Курило, И. М. Жарский

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», Минск

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА

Предложена методика сольвотермического синтеза ортованадата висмута. Определены физико-химические свойства полученного образца: маслоёмкость, pH водной вытяжки, размер частиц, плотность. Проведены электрохимические исследования его ингибирующих свойств по отношению к стальной подложке. Установлено, что полученный ортованадат висмута может быть использован в лакокрасочной промышленности в качестве замены свинецсодержащих и хроматных пигментов жёлтого цвета.

The orthovanadate bismuth was synthesized by solvothermal method. Physicochemical properties (oil-absorption power, pH of the aqueous extract, the particle size and density) of the obtained pigment were determined. Corrosion stability of the synthesized pigment was studied by electrochemical method. The chemical compound is characterized by low solubility and can be used as a replacement for yellow lead-bearing and chromate pigments.

Ключевые слова: ортованадат висмута, синтез, пигмент, коррозия.
Key words: orthovanadate bismuth, synthesis, pigment, corrosion.

Введение. Металлы, используемые в настоящее время как основные конструкционные материалы, постепенно разрушаются под действием внешней среды. В промышленно развитых странах ущерб от коррозии

металлов превышает 5% национального продукта, поэтому разработка средств защиты является одной из важнейших научно-технических и экономических задач современного материаловедения. Нанесение лакокрасочных покрытий служит наиболее распространённым способом антикоррозионной защиты металлов, причём в большинстве случаев антикоррозионную функцию в покрытиях выполняют пигменты.

К пигментам, обладающим высокой ингибирующей способностью, предъявляется ряд требований, важнейшим из которых является отсутствие в их составе растворимых токсичных соединений. Согласно литературным данным, альтернативой жёлтым пигментам на основе оксидов, хроматов, сульфатов и молибдатов свинца может служить ортованадат висмута, который обладает низкой растворимостью в воде [1]. Несмотря на то, что это соединение является более дорогим продуктом, чем соединения свинца, ортованадат висмута имеет значительно более высокую красящую силу и намного более чистый оттенок.

Было установлено, что для синтеза ортованадата висмута перспективным является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов [2]. Данный метод позволяет управлять свойствами получаемой дисперсной фазы за счёт варьирования условий синтеза (природы, концентрации реагирующих веществ и растворителя, pH-раствора, температуры, стадийности проведения процесса и т. д.), прост и доступен в реализации, даёт возможность проводить процесс при атмосферном давлении и достаточно низких (не более 100°C) температурах, не требует специального оборудования.

Целью представленной работы было изучение физико-химических свойств ортованадата висмута, полученного с использованием сольвотермического метода синтеза.

Методы исследования. Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащённом системой химического микроанализа EDX JED-2201 с точностью до 0,5%.

Рентгенографическое исследование фазового состава (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывались с помощью программы EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра DiffractPlus. Фазовый состав определяли с использованием международной базы рентгенографических данных Powder Diffraction file.

Исследование дисперсности полученного пигмента проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Диапазон измерения прибора 0,1...602,5 мкм.

Истинную плотность устанавливали пикнометрическим методом, согласно ГОСТ 21119.5.

Маслоёмкость пигмента и pH 10%-й водной суспензии определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119.8 и ГОСТ 21119.3 соответственно).

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием программатора IPC-ProM. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведённые в работе, пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. В качестве рабочего электрода использовали сталь марки 08кп (ГОСТ 8832). Видимая поверхность электрода составляла $1,0 \text{ см}^2$. Потенциодинамические анодные кривые снимали в интервале потенциалов от бестокового потенциала до области выделения кислорода.

Результаты исследования и их обсуждение. Синтез ортованадата висмута осуществляли сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия ($\text{pH} \approx 13$) и нитрата висмута ($\text{pH} \approx 0$). В целях получения однофазного продукта были выбраны оптимальные условия вызревания ортованадата висмута, включающие следующие стадии: повышение величины pH коллоидного раствора 30%-м раствором гидроксида натрия до 3,5; перемешивание в течение часа при комнатной температуре; введение одной нормы раствора гидроксида натрия и установление величины pH смеси до 6. Определено, что резкое повышение pH коллоидного раствора приводит к образованию примесей нитрата висмута и формированию осадка бледно-жёлтого цвета. Чтобы улучшить качество и цвет пигмента, корректировку pH осуществляли постепенно на протяжении часа. Последующее кипячение полученной суспензии в течение 3 ч приводит к образованию мелкодисперсного порошка ортованадата висмута.

Методом EDX установлено, что элементный состав полученного продукта представлен следующим образом, мас. %: O — 20,54; V — 17,03; Bi — 62,44. Мольное соотношение Bi : V в составе синтезированного продукта составляет 0,9, что, возможно, свидетельствует о наличии в нём незначительных количеств примесей V_2O_5 , мета- и поливанадатов висмута. По данным рентгенофазового анализа, в пределах погрешности РФА полученный образец является однофазным и имеет структуру ортованадата висмута [3], что является косвенным доказательством того, что примеси в составе синтезированного продукта являются рентгеноаморфными. Полученное соединение BiVO_4 характеризуется тетрагональной сингонией со следующими параметрами объёмно-центрированной решетки: a равно $(0,5138 \pm 0,0002) \text{ нм}$, c составляет $(1,1709 \pm 0,0005) \text{ нм}$, степень

тетрагональности $c/a = 2,2788$, объём элементарной ячейки составляет $309,1 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, сформированные предложенным сольвотермическим методом частицы имеют форму, близкую к сферической.

Частицы синтезированного продукта имеют размеры от 0,1 до 7,0 мкм, а основной фракции (56,91%) — от 0,1 до 2,0 мкм. Степень дисперсности пигмента является одним из основных факторов, определяющих качество и самого пигмента и содержащей его лакокрасочной плёнки [1]. С повышением степени дисперсности частиц пигмента его основной тон усиливается, укрывистость и интенсивность повышаются. Высокая дисперсность полученного пигмента свидетельствует об отсутствии необходимости в измельчении порошка и о хороших изолирующих свойствах покрытий на его основе.

Экспрессную оценку ингибирующих свойств синтезированного пигмента проводили путём снятия анодных потенциодинамических кривых на стали марки 08кп при температуре 20°C и скорости развёртки потенциала 20 мВ / с. В качестве фонового электролита использовали раствор 0,1 нормы Na_2SO_4 , в который вводили синтезированный ортованадат висмута в количестве 0,1 моль / л. Выбор составов электролитов основывался на литературных данных, согласно которым при низком содержании в растворах ингибиторов на основе ортованадатов (менее 0,1 моль / л) активная часть поверхности электрода не изменяется. В результате величина электродного потенциала и скорость коррозии стали не претерпевают существенных изменений. При содержании ортованадатов в растворе более 0,1 моль / л наблюдается непрерывное уменьшение активной части поверхности, т. е. происходит частичная пассивация электрода. В результате увеличивается эффективность катодного процесса, потенциал электрода смещается в электроположительную сторону [4]. Проведённые исследования показали, что при введении в электролит ортованадата висмута бесштоковый потенциал стального электрода смещается в анодную область на 130 мВ. Анодная поляризация приводит к увеличению скорости процесса окисления электрода как в 0,1 нормы Na_2SO_4 , так и в суспензии пигмента. Однако при одних и тех же потенциалах скорость анодного окисления стали в суспензии BiVO_4 на 40...50% ниже, чем в отсутствие пигмента. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о пассивирующем действии ортованадата висмута по отношению к стальной подложке.

Плотность неорганических пигментов колеблется в диапазоне от 0,5 г / см³ (углерод технический) до 9,6 г / см³ (сурик свинцовый) [1]. Изучение физико-химических свойств синтезированного BiVO_4 показало, что истинная плотность порошка, установленная пикнометрическим методом, составляет 6,6...6,8 г / см³.

Значение pH водной суспензии BiVO_4 равно 6, что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Маслоёмкость полученного образца ортованадата висмута сравнима с маслоёмкостью высокоосновных хроматов цинка (30 г / 100 г пигмента), которые по сравнению с ортованадатом висмута имеют блеклый жёлтый цвет, низкие интенсивность и светостойкость [1]. Низкое значение маслоёмкости ортованадата висмута определяет относительно невысокую стоимость лакокрасочного материала на его основе.

Заключение. Результаты проведённых исследований показали возможность синтеза ортованадата висмута сольвотермическим способом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия и нитрата висмута. Получен ярко-жёлтый порошок с размерно-морфологическими характеристиками, физико-химическими и ингибирующими свойствами, которые отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности. Проведённые исследования позволили сделать вывод о возможности замены традиционных хромосодержащих антикоррозионных пигментов на менее токсичный ортованадат висмута в рецептурах лакокрасочных материалов.

Список цитируемых источников

1. *Скороходова, О. Н.* Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах / О. Н. Скороходова, Е. Е. Казакова. — М. : Пэйнт-Медиа, 2005. — 168 с.
2. Сольвотермический синтез смешанооксидных молибден-ванадиевых катализаторов / А. А. Антонова [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. — 2012. — Вып. 8. — С. 7—14.
3. *Фотиев, А. А.* Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, М. Я. Ходос. — М. : Наука, 1988. — 182 с.
4. *Розенфельд, И. Л.* Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. — М. : Химия, 1977. — 64 с.

Материал поступил в редакцию 26.06.2013 г.