

УДК 629.7.023.222

Н.А. Коврижкина¹, В.А. Кузнецова¹, А.А. Силаева¹, В.В. Емельянов¹

ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВЫ ХРОМАТНЫМ ПИГМЕНТАМ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-96-107

Приведен обзор исследований, касающихся поиска альтернативы хроматным пигментам. Среди возможных альтернатив рассмотрены различные соединения: соли церия (в смеси с другими бесхроматными пигментами), соединения фосфора, в том числе органические (оксиаминофосфаты и оксиэтилидендифосфонаты), проводящие полимеры (полианилин и полипиррол) и керновые пигменты на их основе, соединения переходных металлов (ванадия, вольфрама, молибдена, марганца и др.). Показано, что правильно подобранная смесь пигментов ингибирующего типа способна обеспечить уровень защитных свойств покрытий, не уступающий покрытиям, содержащим хроматные пигменты.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, антикоррозионные пигменты, ингибиторы коррозии, замена хроматов, переходные металлы, проводящие полимеры, керновые пигменты, бесхроматные пигменты.

N.A. Kovrizhkina¹, V.A. Kuznetsova¹, A.A. Silaeva¹, V.V. Yemelyanov¹

ALTERNATIVES TO CHROMATE PIGMENTS (review)

The review of the researches concerning search of alternative to chromate pigments is provided. Among possible alternatives various connections are considered: cerium salts (in a mix with other non-chromate pigments), compounds of phosphorus, including organic (oxyamino-phosphates and oxyethylidenediphosphonates), conductive polymers (polyaniline and polypyrrol) and core pigments on their basis, compounds of transitional metals (vanadium, tungsten, molybdenum, manganese, etc.). It is shown that correctly picked up mix of pigments of inhibitive type is capable to provide the level of protective properties which is not conceding to coverings, containing chromate pigments.

Keywords: coating materials, anticorrosive pigments, corrosion inhibitors, chromate replacement, the transitional metals, conductive polymers, core pigments, non-chromate pigments.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений разработки лакокрасочных материалов (ЛКМ) противокоррозионного назначения является использование в их составе новых экологически безопасных и эффективных пигментов ингибирующего типа [1, 2].

До недавнего времени в ЛКМ в качестве антикоррозионных пигментов широко применялись хроматы. Однако с 1982 г. использование хроматов и других хромсодержащих соединений ограничено из-за их канцерогенного действия. Поэтому крайне актуальной является задача замены хроматных пигментов менее токсичными соединениями, не уступающими хроматам по противокоррозионной стойкости [3, 4].

Исследования по поиску замены хроматных пигментов в составе ЛКМ, применяемых для алюминиевых сплавов, начались еще в 1970-х гг. По мере ужесточения

экологических норм коммерческие, академические и правительственные организации наращивали объем разработок новых инновационных подходов к проблеме защиты от коррозии аэрокосмических алюминиевых сплавов [5, 6].

Обнаружено, что усложнение состава ЛКМ не может в полной мере обеспечить тот уровень защиты, который достигается при применении хроматов, поэтому исследователи стали использовать новые передовые технологии. В настоящее время принято считать, что комплексный подход к проблеме защиты от коррозии сможет обеспечить необходимую долговечность современных лакокрасочных покрытий (ЛКП) [7, 8].

Современные тенденции показывают, что токсичные компоненты в составе как летучих органических соединений (ЛОС), так и ЛКМ (прежде всего грунтовок и защитных паст) будут значительно сокращены, но не исключены полностью.

Хроматы, как активные ингибиторы, довольно успешно могут быть заменены другими компонентами, например соединениями церия и молибдена. В качестве новых полимерных систем для защиты от коррозии разрабатываются проводящие полимеры. Кроме того, существует широкий спектр методов модификации поверхности алюминия, которые находятся на стадии исследования. Среди наиболее перспективных соединений, предлагаемых в качестве активных ингибиторов, – соединения церия, молибдаты, ванадаты и фосфаты [4].

В данной статье рассмотрены наиболее интересные направления исследований по поиску альтернативы хроматным пигментам.

Соединения церия в смеси с другими бесхроматными пигментами

Представляют интерес в качестве заменителей хроматов ингибиторы на основе солей церия [9, 10]. Считается, что они контролируют катодную реакцию путем осаждения гидроксида церия ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) в локальных областях с высоким pH [4]. Однако, несмотря на перспективность данного типа ингибиторов, высокая стоимость солей церия ограничивает их широкое применение.

Например, в изобретении [11] в качестве ингибитора коррозии используется смесь бесхроматных пигментов, включающая: карбоксилаты редкоземельных металлов (оксалаты и ацетаты церия и лантана), ванадиевые соли щелочных и щелочноземельных металлов (метаванадат натрия и кальция), а также боратные соли щелочноземельных металлов (метаборат бария). Результаты исследований показали, что композиции, описанные в работе, обеспечивают прекрасные характеристики покрытий, сравнимые с характеристиками контрольных покрытий, содержащих хроматы.

В изобретении [12] в качестве бесхроматного ингибирующего пигмента в составе водоразбавляемой эпоксидной антикоррозионной грунтовки рассматривают молибдат церия, ванадат и молибдат висмута, вольфрамат стронция, фосфат церия и их смеси. Разработанная грунтовка может применяться для защиты от сплошной и питтинговой коррозии металлических подложек, в том числе алюминиевых и стальных. Грунтовка подходит для применения в аэрокосмической, автомобильной промышленности и других отраслях.

Соединения фосфора (фосфаты, фосфонаты и др.)

Известно [13], что фосфатные пигменты при включении в состав пигментной части, содержащей ингибирующие хроматные пигменты, усиливают эффективность последних. Как альтернативу пигментам, содержащим хром (VI), часто рассматривают фосфаты цинка и других металлов [14].

Фосфат цинка – один из немногих нетоксичных пигментов, который может применяться самостоятельно и заменять свинец- и хромсодержащие пигменты. Имеет

пластинчатую форму частиц и является ингибитором коррозии с электрохимическим защитным действием, одновременно обеспечивая барьерный эффект [10]. Фосфаты цинка – одни из первых кандидатов на замену хромата цинка. Они нетоксичны и неплохо защищают от коррозии алюминиевые сплавы, образуя пленку $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [4].

Общий недостаток фосфатных пигментов, используемых в антикоррозионных ЛКМ, – низкая эффективность на начальных стадиях развития подпленочного коррозионного процесса, что является довольно серьезным ограничивающим фактором их применения [14].

Учеными Белорусского государственного технологического университета [15] разработаны пигменты, включающие фосфаты переходных металлов. Показано, что пигменты, содержащие фосфаты никеля (II), марганца (II) и железа (II) в композиции с оксидом цинка, замедляют коррозию и обладают высокой эффективностью защиты от коррозии в 71–91% случаев.

В изобретении [16] представлен противокоррозионный пигмент фосфат-хромат кальция при мольном соотношении фосфат- и хромат-ионов в нем в диапазоне от 1:1 до 4:1.

Благодаря частичной замене хромат-иона на фосфат-ион достигнуто уменьшение растворимости пигмента, что привело к снижению токсичности, при этом не наблюдается ухудшения противокоррозионных свойств.

Оценку противокоррозионных свойств пигментов проводили потенциостатическим способом. Коррозионной средой служил 3%-ный раствор NaCl с pH=4,5.

В табл. 1. приведена сравнительная характеристика одного из синтезированных пигментов (гидратированного фосфат-хромата кальция, соответствующего формуле $CaCrO_4 \cdot 4Ca_3(PO_4)_2 \cdot 9H_2O$) и хроматсодержащих пигментов (триоксихромата цинка и хромата кальция).

Таблица 1

Сравнительная характеристика исследуемых пигментов

Пигменты	Содержание CrO_3 , % (по массе)	Содержание водорастворимого хрома в пересчете на CrO_3 , %	Коррозионный потенциал после 10 сут экспозиции, мВ	Ток коррозии после 10 сут экспозиции, мА	Коррозионное торможение после 10 сут экспозиции, Ом
Триоксихромат цинка	17,3	<1,70	190	6,71	28,3
Хромат кальция	64,0	2,74	263	8,3	31,8
Гидратированный фосфат-хромат кальция ($CaCrO_4 \cdot 4Ca_3(PO_4)_2 \cdot 9H_2O$)	6,4	0,79	230	8,9	25,7

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что гидратированный фосфат-хромат кальция при минимальном содержании CrO_3 – оксида хрома (VI) (в 10 раз меньше, чем у хромата кальция), и минимальном содержании водорастворимого хрома имеет сопоставимые значения коррозионного потенциала, тока коррозии и коррозионного торможения после 10 сут экспозиции в сравнении с триоксихроматом цинка и хроматом кальция. Таким образом, полученные пигменты способны снижать ток коррозии и смещать потенциал стали в область активного коррозионного торможения.

Ученые из Аргентины [17] использовали смесь фосфата цинка и модифицированного цеолита. Цеолит модифицирован путем ионного обмена с раствором, содержащим молибденный катион $[MoO_2]^{2+}$, в течение 24 ч при непрерывном перемешивании. Продемонстрировано, что модифицированный цеолит в сочетании с фосфатом цинка эффективен при защите стали от коррозии.

В качестве ингибиторов коррозии в составе ЛКМ также могут выступать фосфонаты, что подтверждается рядом исследований.

О.П. Кузнецовой [18] созданы противокоррозионные грунтовки. Пигментная часть грунтовок соответствует рецептуре грунтовки марки ГФ-0119, за исключением того, что токсичный тетраоксихромат цинка (ТОХЦ) заменен на ингибирующий компонент – фосфонат кальция. Результаты хронопотенциометрических измерений системы «окрашенный металл/электролит» показали, что покрытия, содержащие синтезированный фосфонат, обеспечивают пассивное состояние стального субстрата в течение >700 ч испытаний. Таким образом, несмотря на уменьшение содержания ингибирующего хроматного пигмента, сохранение высокой защитной способности покрытий обеспечивается за счет синергетического эффекта, возникающего при смешении ТОХЦ и фосфоната.

Перспективным направлением в области замены токсичных пигментов является применение различных продуктов осаждения дифосфоновых кислот, в частности оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) – широко используемого ингибитора коррозии. На основе промышленно выпускаемых соединений синтезирован [19] ряд новых керновых пигментов, ядром частиц которых является пигментный оксид цинка, а оболочкой – оксиэтилендифосфонат цинка (ОЭДФЦ). Полученный керновый пигмент с 7%-ным содержанием ОЭДФЦ по антикоррозионным свойствам превосходит токсичный тетраоксихромат цинка: сопротивление покрытия с керновым пигментом превышает показатель тетраоксихромата цинка в 5 раз (10,6 и 53,0 МОм·см² соответственно), а электродный потенциал имеет более положительное значение.

Помимо фосфатов и фосфонатов, все больший интерес среди исследователей вызывают и другие соединения фосфора, в том числе органические.

В обзоре [20] представлена информация о новой серии антикоррозионных пигментов, активность и механизм защиты которых основаны на сочетании органических и неорганических соединений. Пигменты состоят из фосфатного и силикатного ядра, обработанного органическим веществом. Механизм антикоррозионного действия основан на осаждении фосфата и оксидных соединений, обеспечивающих анодную и катодную защиту металлической подложки, тогда как органическая часть повышает барьерный эффект и совместимость с пленкообразователями. Антикоррозионный пигмент нового поколения, представляющий собой обработанный органотфильный фосфосиликат кальция-стронция, обладает высокой эффективностью благодаря химическому составу и физическим характеристикам, а также синергизму, возникающему между органическими и неорганическими компонентами. Органическая обработка поверхности снижает агломерацию частиц, улучшает пленкообразование, повышает адгезию и усиливает поверхность раздела фаз «пигмент–пленкообразователь», что затрудняет проникновение воды и электролитов через покрытие.

Исследователи в работе [21] использовали электрохимическую импедансную спектроскопию для определения возможностей защиты от коррозии нескольких фосфатсодержащих соединений для сплава А1-2024-Т3. Из 10 изученных соединений фосфосиликат кальция-стронция-цинка обеспечивал наилучшую антикоррозионную защиту.

Израильская компания Pigmentan [22] предлагает экологически безопасные и эффективные ингибиторы коррозии – оксиаминофосфаты (ОАФ). Для синтеза ОАФ в качестве аминов рекомендуются алифатические и ароматические амины, в качестве оксидов – оксиды кальция, магния, железа, цинка, молибдена, марганца. Оксиаминофосфаты могут применяться как ингибиторы коррозии для акрилатов, алкидов и эпокси-дов. Исследована возможность изготовления антикоррозионных композиций с ОАФ на

основе эмали марки ПФ-115. Количество введенных ОАФ составляло от 2 до 10% (по массе). Ток коррозии в образцах, содержащих 5% (по массе) ОАФ, отвержденных при повышенных температурах, растет значительно медленнее и достигает существенно меньшей величины, чем у неингибированных образцов или у образцов, содержащих цинковый крон.

Учеными Казанского государственного технологического университета поставлена задача по поиску малотоксичного высокоэффективного антикоррозионного пигмента [14]. Критерием антикоррозионной эффективности служило значение критической концентрации хлорида натрия ($C_{\text{NaCl}}^{\text{кр}}$), при достижении которого происходило резкое снижение электрохимического потенциала стали в область активного растворения. Обнаружено, что гидроксипропилендифосфонат кальция обладает более высокой антикоррозионной эффективностью ($C_{\text{NaCl}}^{\text{кр}}=416$ ммоль/л) по сравнению с прототипом – гидроксипропилендифосфонатом цинка ($C_{\text{NaCl}}^{\text{кр}}=233$ ммоль/л) и контрольным образцом – тетраоксихроматом цинка ($C_{\text{NaCl}}^{\text{кр}}=212$ ммоль/л), что подтверждает возможность его применения в качестве высокоэффективного антикоррозионного пигмента.

Проводящие полимеры и керновые пигменты на их основе

В последние десятилетия все более стремительно развивается такое направление исследований, как использование проводящих полимеров (полипиррол, полианилин) в качестве систем защиты от коррозии. Значительная часть работ на эту тему посвящена защите от коррозии различных сталей. Эффективная защита от коррозии достигается проводящими полимерными системами в том случае, когда они находятся в легированной или проводящей форме. Механизм защиты заключается не в барьерных методах, а в том, что полимеры способствуют образованию пассивной оксидной пленки на поверхности металла в процессе анодирования. Несмотря на то, что проводящие полимеры обладают хорошими антикоррозионными свойствами, у них имеется существенный недостаток, который заключается в необходимости обработки тонких пленок.

Процесс нанесения включает электрополимеризацию в кислой среде или литье непроводящей формы полимера из раствора с последующим преобразованием его в проводящее состояние. Сложность состоит в том, что структура легированного материала нестабильна, поэтому подвержена потере проводимости [8].

В работе [23] выявлено, что среди различных испытанных систем синтезированный двухцепочечный полимер на основе полианилина демонстрирует отличные характеристики в качестве возможной альтернативы системам, содержащим хроматы.

Перспективным направлением в области пигментов и наполнителей также являются получение и последующее применение керновых пигментов, ядром которых чаще всего служат неокрашенные наполнители низкой стоимости, которые полностью перекрываются пигментированной оболочкой.

В.Г. Курбатовым с коллегами [24] синтезированы образцы пигментов и наполнителей с оболочкой из полианилина (ПАНи). Ядром служили: каолин, тальк, бентонит, флогопит и фталоцианин меди. Показано, что полученные оболочковые наполнители и пигменты способны обеспечить активную противокоррозионную защиту благодаря наличию слоя проводящего полимера на поверхности.

Применение в покрытиях пигментов и наполнителей, инкапсулированных ПАНи, позволяет заменить токсичные антикоррозионные пигменты без снижения защитных свойств покрытий, что является актуальной задачей в связи с ужесточением экологических требований, предъявляемых к сырьевым компонентам ЛКМ.

В работе [25] получены противокоррозионные материалы, содержащие пигменты с оболочкой из фосфата полианилина. Исследованы также свойства эпоксидных покрытий, наполненных пигментами и наполнителями, инкапсулированными ПАНи. В пигментную часть композиции входили: хромат стронция, диоксид титана, микро-тальк, недопированный ПАНи, мел и ядерные пигменты с оболочкой из ПАНи и ядром из талька, каолина и бентонита. Таким образом, использование ядерных пигментов с оболочкой из ПАНи позволяет не только значительно снизить содержание токсичных хроматных пигментов, но и в некоторых случаях полностью их исключить. Отмечено, что введение в покрытие частиц, имеющих пластинчатую форму, улучшает противокоррозионные свойства покрытий за счет увеличения пути диффузии коррозионноактивных веществ. При нанесении ПАНи на такие пластинчатые частицы противокоррозионные свойства покрытий повышаются: во-первых, за счет усиления барьерного эффекта, а во-вторых, за счет наличия слоя ПАНи, увеличивающего гидрофобность покрытий и приводящего к образованию на поверхности стали пассивирующего оксидного слоя из Fe_3O_4 .

В работе [26] ядерные пигменты получали с помощью механохимической поверхностной обработки частиц минеральных веществ ОЭДФ – довольно распространенного ингибитора коррозии. Полученные пигменты содержали различное количество модификатора. В качестве минеральных порошков использовали доломит, брусит и карбонат магнезита. Выявлено, что наилучшими противокоррозионными свойствами обладают пигменты, полученные на основе доломита. По результатам исследований сделан вывод, что в качестве противокоррозионного может применяться пигмент на основе доломита, содержащий ОЭДФ в количестве 2% (по массе).

Соединения переходных металлов (молибдена, марганца, вольфрама и др.)

В качестве возможной альтернативы хроматам достаточно широко исследованы соли молибденовой кислоты – молибдаты. Интерес к ним обусловлен их окислительной способностью и стабильностью продуктов их восстановления, которые образуют пассивирующий слой. Как и в случае с хроматами, молибдаты используют в качестве добавок в конверсионных покрытиях или системах грунтовок. Молибдатные пигменты практически нетоксичны и являются хорошей альтернативой хроматным пигментам [8, 9].

Например, в изобретении [27] представлен противокоррозионный пигмент фосфат-молибдат кальция с соотношением молибдат- и фосфат-ионов в диапазоне от 1:0 до 1:100. Полученный пигмент имеет меньшую растворимость в воде, чем фосфат-хромат кальция, нетоксичен, ухудшения противокоррозионных свойств при замене хромат-ионов на молибдат-ионы не наблюдается. Авторы изобретения измеряли потенциал коррозии стали в водных вытяжках полученных пигментов и токсичного пигмента хромат-фосфата кальция (фосфатно-кальциевого крона) после 12 сут экспозиции. Значения потенциала коррозии для полученных образцов оказались сопоставимы со значением того же показателя для хромат-фосфата кальция (523,4 (среднее значение) и 524,6 мВ соответственно), что свидетельствует о достаточно высоких противокоррозионных свойствах полученного пигмента.

В работе [28] представлены композиции, которые могут использоваться в качестве пигментной части антикоррозионных ЛКМ. В состав пигментов входили: карбид вольфрама, титанат кальция, оксиды различных металлов (цинка, хрома, никеля), фосфаты цинка и никеля. Установлено, что полученные пигменты являются катодными ингибиторами коррозии и в 2–3 раза снижают плотность тока коррозии, а также имеют защитный эффект от 37 до 94%. Кроме того, выявлено, что среди образцов, содержащих карбид вольфрама, максимальная эффективность ингибирования наблюдается

у образцов, имеющих более высокое содержание карбида вольфрама в составе, и что пигменты, содержащие карбид вольфрама, фосфаты никеля и цинка, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты.

С.Е. Ореховой с коллегами [29] синтезирован ряд композиций, которые могут применяться в качестве пигментной части ЛКМ. В составе синтезированных пигментов содержатся соединения вольфрама, ванадия (IV и V), висмута, никеля, меди, хрома и цинка. Среди исследованных композиций установлены составы, обладающие высокой коррозионной стойкостью.

В работе [30] представлены ингибирующие свойства ванадатов висмута и кальция. Проведенные исследования показали, что синтезированные сольвотермическим способом ванадат висмута (BiVO_4) и ванадат кальция ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$), а также смешанный ванадат кальция-висмута ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$) обладают ингибирующими свойствами по отношению к процессу анодного окисления углеродистой стали марки 08кп в 3%-ном растворе NaCl. При введении порошков пигментов в количестве 5 г/дм^3 в раствор NaCl ток коррозии стали уменьшается: в 2,4 раза – в случае BiVO_4 , в 5,8 раза – в случае $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ и в 7,6 раза – в случае $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Полученные порошки более экологически безопасны по сравнению с соединениями, содержащими шестивалентный хром и свинец, и могут быть использованы в качестве антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности.

Оценке возможности применения новых синтезированных соединений в качестве антикоррозионных пигментов в алкидных грунтовках естественной сушки посвящена работа [31]. Изготовлены грунтовочные составы, в которых промышленные антикоррозионные пигменты заменены на новые синтезированные пигменты на основе соединений переходных металлов различной природы (оксиды, фосфаты, карбиды, комплексные соединения) и фосфорсодержащие пигменты. Грунтовка, включающая пигмент на основе фосфата и оксида цинка в соотношении 40:60 (введенный пигмент заменен тетраоксихроматом цинка), позволяет получать покрытия с наиболее высоким комплексом защитных свойств в двухслойном покрытии.

В последние годы появляется все больше работ, показывающих, что одним из возможных путей снижения токсичности противокоррозионных грунтовок является замена хромсодержащих пигментов на соединения марганца [32]. Установлено, что некоторые соединения марганца являются равноценной заменой токсичным хромсодержащим ингибирующим пигментам, а их свойства подобны свойствам хрома: как и хром, марганец является *d*-элементом смежных групп, а также обладает переменной степенью окисления и способностью к комплексообразованию [33].

Цель работы [34] – разработка защитного грунтовочного состава на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 с использованием отвердителя марки АФ-2. За основу взята пигментная часть грунтовки марки ЭП-0191, содержащая микротальк и оксид цинка. Результаты исследований показали, что величина коррозионного поражения стальной подложки после 1000 ч контакта с раствором электролита уменьшается по мере увеличения содержания марганецсодержащего пигмента в покрытии.

В работе [32] исследовано влияние марганецсодержащих антикоррозионных пигментов на защитные свойства покрытий. В качестве пигментов использовали полученные керамическим способом манганит-сульфат бария, манганит кальция, манганат бария. Показано, что при содержании пигмента в полимере ниже критического уровня (35% (объемн.)) наблюдается повышение противокоррозионной эффективности покрытий, что позволяет рассматривать синтезированные продукты в качестве малотоксичной альтернативы хроматным пигментам.

М.Р. Зиганшиной с коллегами [33] исследована возможность замены цинкового крона в составе грунтовки марки ГФ-0119 на синтезированный пигмент «марганцевая голубая» (МГл). Приведены результаты оценки адгезии и степени повреждения ЛКП и металла под ним после 1000 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl (табл. 2). На основании полученных результатов разработана рецептура грунтовки покрытия, не уступающей по защитным свойствам грунтовке марки ГФ-0119. Сделано заключение о перспективности применения МГл в качестве противокоррозионного пигмента.

В работе [35] изучены рецептуры грунтовок на основе алкидного лака марки ПФ-053 и дисперсии марки Лакротэн Э-241. В качестве антикоррозионного пигмента использован соосажденный манганит-сульфат бария, который представляет интерес в качестве замены токсичных хромсодержащих пигментов. Защитные свойства исследуемых композиций сравнивали с результатами испытаний грунтовки марки ГФ-0119. Проведены коррозионные испытания полученных образцов окрашенной стали: 1000 ч выдержки в 3%-ном водном растворе NaCl. Для оценки противокоррозионных свойств сравнивали значения адгезии покрытий и площадь подпленочной коррозии (табл. 2).

Таблица 2

Комплексная оценка противокоррозионной эффективности грунтовок [33, 35]

Грунтовка	Площадь коррозии, %	Площадь пузырей, %	Адгезия, балл	Состояние покрытия, балл (по ГОСТ 9.407–84)
Грунтовка с содержанием МГл в пигментной части 22%	–	–	1	1
Алкидная грунтовка (на основе лака марки ПФ-053)	–	–	1	1
Вододисперсионная грунтовка (на основе дисперсии марки Лакротэн Э-241)				
Грунтовка ГФ-0119	0,5	1	2	1–2

Показано, что представленные грунтовки, содержащие в составе пигмент манганит-сульфата бария, проявляют большую, по сравнению с грунтовкой марки ГФ-0119, противокоррозионную эффективность, обладая при этом значительно меньшей токсичностью.

В результате исследований, проведенных в работе [36], разработаны рецептуры органорастворяемых эпоксидной и алкидной грунтовок, а также водорастворяемой стирол-акрилатной грунтовки на основе продукта манганата бария (содержащего гексоанальный $Ba_3Mn_2O_8$, а также кубический и орторомбический $BaSO_4$). Полученные грунтовки по защитным свойствам превосходят грунтовки марок ЭП-0191 и ГФ-0119, которые содержат тетраоксихромат цинка.

А.В. Сороковым [37] синтезирован ряд высокодисперсных марганец- и фосфонатсодержащих соединений (манганит-сульфаты бария, фосфонаты цинка и кальция), которые могут применяться в качестве пигментов в составе лакокрасочных композиций. Показано, что в водных вытяжках некоторых из синтезированных веществ и в экстрактах алкидных покрытий на их основе наблюдается существенное уменьшение тока коррозии металла. Среди марганецсодержащих пигментов наиболее высокие противокоррозионные свойства отмечены у манганит-сульфатов, включающих 13% манганита, а среди фосфонатсодержащих пигментов (продуктов реакции оксида цинка с оксиэтилидендифосфоновой кислотой) – у тех, которые включали 63% фосфоната. Предложены рецептуры алкидных грунтовок с пигментной частью на основе марганец-

и фосфонатсодержащих пигментов. Защитные свойства покрытий на основе данных грунтовок не уступают покрытию на основе грунтовки марки ГФ-0119, содержащей токсичные хроматы.

В работе [38] исследовано влияние марганецсодержащих пигментов на физико-механические характеристики эпоксидных покрытий в зависимости от степени окисления марганца и содержания пигмента. На основании полученных экспериментальных данных сделано заключение, что степень окисления марганца в значительной мере сказывается на относительной прочности покрытий. Так, пигмент на основе марганца со степенью окисления +4 оказал наибольшее положительное влияние на адгезионную прочность покрытий и прочность покрытий при растяжении.

Пигменты манганит-силиката кальция и манганит-фосфата кальция получены методом окислительно-восстановительного соосаждения в работе [39]. Синтезированные пигменты характеризуются высокими дисперсностью и интенсивностью, чистым цветом, отсутствием абразивных примесей, легкой диспергируемостью в пленкообразователях, свето- и атмосферостойкостью, стойкостью к действию солей, высокой укрывистостью, непрозрачностью для ультрафиолетовых лучей, а также придают покрытию механическую прочность и влагостойкость. Установлено, что алкидные покрытия, пигментированные соединениями марганца, не уступают, а по некоторым показателям даже превосходят грунтовку марки ГФ-0119, включающую тетраоксихромат цинка.

В работе [40] исследованы свойства эпоксидных покрытий на основе смолы марки Э-40 и отвердителя марки АФ-2, содержащие в качестве функционального пигмента манганиты бария, а также различные наполнители. Разработаны эпоксидные грунтовки, включающие марганецсодержащий пигмент с различными уровнем наполнения и соотношением между наполнителями. В данную грунтовку входят: смола марки Э-40, марганецсодержащий пигмент, микротальк, оксид цинка, растворитель и отвердитель марки АФ-2. Отмечено, что покрытия на основе этой грунтовки характеризуются высокими защитными свойствами.

Э.А. Нурисламовой с коллегами [41] исследована возможность использования в качестве антикоррозионного пигмента соосажденного манганит-фосфата кальция. Пленкообразователем выбран уралкид (алкидная смола, модифицированная изоцианатом). Сравнивали противокоррозионные свойства соосажденного манганит-фосфата кальция и ТОХЦ. Для исследования барьерных и ингибирующих свойств покрытий на основе синтезированных пигментов использовали результаты значения электрохимической емкости системы «окрашенный металл–электролит» и установившегося коррозионного потенциала стали под ЛКП.

Анализ коррозионного потенциала, электрической емкости, адгезии и площади коррозии образцов позволил сделать вывод, что пигмент манганит-фосфат кальция по своим защитным свойствам не уступает тетраоксихромату цинка.

В работе [42] путем соосаждения манганата (IV) и фосфата (V) кальция получен новый противокоррозионный пигмент, а также исследованы его ингибирующие свойства. В табл. 3 приведена сравнительная характеристика синтезированных пигментов (МФК0,5 и МФК1) в сравнении с ТОХЦ и манганатом (IV) кальция. Критерием защитной способности служила критическая концентрация хлорида натрия ($C_{NaCl}^{кр}$).

Сравнительные данные, представленные в табл. 3, показывают, что стойкость защитной пленки в вытяжках исследуемых пигментов по эффективности практически не уступает ТОХЦ. Изготовлены также образцы алкидной, уралкидной и стирол-акрилатной грунтовок с оптимальным составом, включающих разработанный

марганецсодержащий пигмент. Сделан вывод о высокой противокоррозионной эффективности разработанных грунтовок по сравнению с грунтовкой марки ГФ-0119 (содержащей в составе ТОХЦ).

Таблица 3

Сравнительная характеристика синтезированных пигментов в сравнении с тетраоксихроматом (ТОХЦ) и манганатом (IV) кальция

Пигмент	pH водной вытяжки	Содержание веществ, растворимых в воде, %	Установившийся коррозионный потенциал, мВ	$C_{NaCl}^{кр}$, ммоль/дм ³
Манганат (IV) кальция	7,0	5,25	125	311
МФК0,5		0,8	113	278
МФК1		0,5	91	220
ТОХЦ		0,2	180	265

Заключения

В настоящее время существует достаточно большое количество соединений, потенциально способных заменить хромсодержащие пигменты в рецептурах ЛКМ. Однако применение многих из них существенно ограничено в связи с их высокой стоимостью, нестабильностью структуры, специфичностью свойств или сложностью синтеза. Дальнейшие исследования в этой области, безусловно, должны учитывать данные ограничения. Из приведенных в данной статье направлений исследований особенно интересными представляются работы, посвященные изучению различных марганецсодержащих пигментов ввиду отсутствия у них указанных недостатков (по сравнению с керновыми пигментами или пигментами на основе солей церия).

До настоящего времени не найдено эффективного аналога, способного полностью заменить соединения хрома в составе ЛКМ, однако научный прогресс не стоит на месте – появляются варианты использования различных соединений, в том числе их комбинаций, для достижения необходимого уровня свойств, обеспечивающего желаемую защиту и соответствующего современным потребностям рынка.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. 2012. №11. С. 16–21.
3. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
4. Twite R.L., Bierwagen G.P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys // *Progress in Organic Coatings*. 1998. No. 33. P. 91–100.
5. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // *Металлы Евразии*. 2010. №2. С. 6–11.
6. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Новикова Т.А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №5 (77). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 02.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Шелемба И.С. Волоконно-оптические датчики для мониторинга коррозионных процессов в узлах авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №3 (48). С. 26–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.

8. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области антикоррозионных полимерных составов для защиты от коррозии крепежных соединений контактных пар комбинированных конструкций (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №1 (46). С. 25–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-25-31.
9. Дринберг А.С., Ицко Э.Ф., Калинин Т.В. Антикоррозионные грунтовки. СПб.: НИПРО-ИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. 168 с.
10. Калининская Т.В., Дринберг А.С. Цветные пигменты. М.: ЛКМ-пресс, 2013. 360 с.
11. Chromate-free protective coatings: pat. EP 0792922B1; filed 26.02.97; publ. 03.09.97.
12. Chromate free waterborne epoxy corrosion resistant primer: pat. EP 1433821B1; filed 24.11.03; publ. 30.06.04.
13. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
14. Антикоррозионный пигмент: пат. 2330054 Рос. Федерация. №2007117422/04; заявл. 04.05.07; опубл. 27.07.08.
15. Ашуйко В.А., Иванова Н.П., Салычиц О.И. Свойства антикоррозионных фосфатсодержащих пигментов для лакокрасочных покрытий металлов // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов X Междунар. конф. Гродно, 2013*. С. 117–118.
16. Противокоррозионный пигмент: пат. 2151157 Рос. Федерация. №99115751/12; заявл. 19.07.99; опубл. 20.06.00.
17. Deya' C., Romagnoli R., del Amo B. A new pigment for smart anticorrosive coatings // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2007. No. 4 (2). P. 167–175.
18. Кузнецова О.П. Применение фосфоната кальция для пигментирования противокоррозионных покрытий // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. №8. С. 38–39.
19. Шереметьева И.М., Вахин А.В., Светлаков А.П. Антикоррозионные свойства керновых фосфонатных пигментов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. №11. С. 142–145.
20. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Новые пигменты и наполнители для производства ЛКМ // *Лакокрасочная промышленность*. 2017. №6. С. 20–23.
21. MacQueen R.C., Miron R.R., Granata R.D. Method for corrosion inhibitor mechanism studies in epoxy coater aluminum // *Journal of Coatings Technology*. 1996. No. 68 (857). P. 75–82.
22. Эмирова И.В., Алексеев А.А. Новые антикоррозионные пигменты // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2009. Т. 52. №6. С. 113–114.
23. Liu J., Yang S.C. Novel colloidal polyaniline fibrils made by template guided chemical polymerization // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1991. Is. 21. P. 1529–1531.
24. Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Противокоррозионные пигменты и наполнители с оболочкой из полианилина // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2012. №11. С. 49–52.
25. Курбатов В.Г., Кочкина Н.В., Индейкин Е.А. Использование оболочковых пигментов в составе полимерных противокоррозионных материалов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. XXVIII. №3. С. 92–96.
26. Ситнов С.А., Вахин А.В., Хузиахметов Р.Х., Степин С.Н. Свойства механохимически полученных керновых фосфонатных пигментов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. №14. С. 71–73.
27. Противокоррозионный пигмент: пат. 2237073 Рос. Федерация. №2003123808/15; заявл. 29.07.03; опубл. 27.09.04.
28. Салычиц О.И., Орехова С.Е., Ашуйко В.А. Пигменты с антикоррозионными свойствами на основе соединений переходных металлов // *Труды БГТУ*. 2012. №3. С. 16–18.
29. Орехова С.Е., Ашуйко В.А., Курило И.И., Салычиц О.И. Синтез и свойства пигментов для лакокрасочных материалов с антикоррозионными свойствами // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов IX Междунар. конф. Гродно, 2011*. С. 42–43.

30. Акулич Н.Е., Жарский И.М., Иванова Н.П., Курило И.И. Антикоррозионные свойства пигментов на основе ванадатов висмута и кальция // Вести Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2016. №2. С. 5–9.
31. Шутова А.Л., Глоба А.И., Прокопчук Н.Р. и др. Особенности применения новых пигментов в алкидных антикоррозионных грунтовках // Труды БГТУ. 2014. №4. С. 43–47.
32. Зиганшина М.Р., Степин С.Н. Противокоррозионные свойства покрытий, пигментированных соединениями марганца, полученными керамическим способом // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. №3. С. 34–40.
33. Зиганшина М.Р., Степин С.Н., Ахмадиева А.А. и др. Оценка противокоррозионных свойств «марганцевой голубой» // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. №9. С. 19–22.
34. Слободчикова И.В. Получение эпоксидной грунтовки с использованием марганецсодержащего пигмента // Лучшая научно-исследовательская работа – 2017: сб. ст. победителей VII Междунар. науч.-практ. конкурса. Пенза: Наука и просвещение, 2017. С. 18–23.
35. Карандашов С.А., Джанбекова А.В., Князева Н.А. Разработка антикоррозионных грунтовок // Globus. 2016. Т. 1. №10 (14). С. 8–11.
36. Афанасьев О.Л. Ингибирующие свойства полимерных покрытий, содержащих манганат бария: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2010. 16 с.
37. Сороков А.В. Противокоррозионные свойства синтетических марганец- и фосфонатсодержащих пигментов и грунтовок на их основе: дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2003. 118 с.
38. Зиганшина М.Р., Вахин А.В. Физико-механические свойства эпоксидных покрытий, наполненных марганецсодержащими пигментами // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №5. С. 42–43.
39. Зиганшина М.Р., Усманова Э.Д. Марганцевые пигменты для полимерных композиций декоративного назначения // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №10. С. 138–140.
40. Зиганшина М.Р., Байбурина Э.А., Азизова Э.Т. Эксплуатационные свойства эпоксидных покрытий на основе смолы Э-40, наполненных марганецсодержащим пигментом // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №1. С. 141–142.
41. Нурисламова Э.А., Баранов А.О., Гаптраванова А.В. Малотоксичный антикоррозионный пигмент // World Science: problems and innovations: сб. ст. XVI Междунар. науч.-практ. конф.: в 3 ч. Пенза: Наука и просвещение, 2017. Ч. 1. С. 69–72.
42. Гатауллина Э.Д. Противокоррозионные свойства фосфат (V) манганат (IV) кальция и разработка грунтовок на его основе: автореф. дис. канд. техн. наук / Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2008. 20 с.