

MAKSYMILIAN KRANZ

UAM Poznań

BOGUSŁAW MIECZYŚLAWSKI

WSP Bydgoszcz

OTRZYMYWANIE ANTYKOROZYJNEGO PIGMENTU E

Mianem korozji określa się stopniową destrukcję tworzywa w stanie stałym /metal, niemetalowych tworzyw nieorganicznych, tworzyw organicznych/ rozpoczynającą się na granicy fazy stałej i ciekłej lub gazowej, pod działaniem otaczającego środowiska, w wyniku procesów chemicznych, elektromechanicznych oraz fizykochemicznych. Metale mogą ulegać korozji: elektrochemicznej i chemicznej [1,2,3].

Ważną rolę w zapobieganiu korozji odgrywają pigmenty, które oprócz walorów estetycznych należycie spełniają wymogi antykorozyjne. Powszechnie stosowana jest ochrona metalu przez pokrycie jego powierzchni barwnym lakierem. Jednakże warstewki takie nie spełniają dobrze swej funkcji, gdyż wskutek mikroskopijnych por, część pary wodnej z atmosfery, dyfundując do powierzchni metalu zatrzymuje się w błonce, wywołując jej pęcznienie.

W celu zmniejszenia przenikalności błonki lakieru wprowadza się nierozpuszczalne w lakierzebarwne substancje - pigmenty, których natura wywiera duży wpływ na właściwości ochronne błonki. Można tu rozróżnić trzy grupy pigmentów:

1/ pigmenty opóźniające - inhibitory

Zn - pył

Chromian cynkowy $ZnCrO_4$

zasadowy chromian ołowiu $Pb_2(OH)_2CrO_4$
minia Pb_3O_4 lub $2PbO \cdot PbO_4$

2/ pigmenty naturalne

baryt $BaSO_4$

chromian ołowiu $PbCrO_4$

niektóre tlenki żelaza

biel ołowiana $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

3/ pigmenty pobudzające - stymulatory

niektóre tlenki żelaza

grafit

sadza

Błonki zawierające inhibitor nie tracą zdolności ochronnych nawet w przypadku gdy błonka jest uszkodzona. Błonki z pigmentami naturalnymi nie posiadają tych właściwości, zawierając zaś stymulator mogą wręcz przyspieszyć korozję /4,7/.

Zawartość pigmentów w błonce z lakiem wpływa również na szybkość jego starzenia się tj. na długotrwałość. Pigmenty chromowe zajmują wśród pigmentów nieorganicznych ważną pozycję. Początki stosowania żółcieni chromowych sięgają pierwszych lat XIX wieku, kiedy to Vauquelin po raz pierwszy otrzymał chromian ołowiu.

Żółcienie chromowe szybko znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle dzięki jasności i czystości ich barwy, wysokich własności pigmentowych oraz prostoty przygotowania.

Barwa żółcieni chromowych waha się od cytrynowego do ciemno-żółtego i zależy od zawartości $PbCrO_4$ w izomorficznej mieszaninie z siarczanem ołowiu. Im ilość ta jest większa, tym kolor żółcieni jest ciemniejszy. Liczba gatunków żółcieni chromowych różniących się między sobą barwą może być znaczna, ponieważ zmiana zawartości $PbCrO_4$ w granicach 10% wpływa już wyraźnie na odcień pigmentu.

W praktyce ogranicza się do następujących gatunków żółcieni chromowych wg GOST /5,8/.

Nazwa żółcieni	Zawartość $PbCrO_4$ w %	Zawartość $PbSO_4$ w %
jasno - cytrynowa	45 - 55	40 - 50
cytrynowa	65 - 70	30 - 35
średnia	85 - 100	0 - 15
ciemna /oranż/	100	-

Pośrednie barwy można otrzymać przez ich zmieszanie. Żółcienie chromowe posiadają wysoką zdolność krycia, intensywność barwy, odporność na wpływy atmosferyczne oraz na zmiany termiczne. Zdolność krycia zwiększa się od żółcieni cytrynowej do ciemno-żółtej tj. wraz z podwyższeniem zawartości $PbCrO_4$ w mieszaninie izomorficznej.

Zwiększa się również ale nie w tak silnym stopniu intensywność i odporność na wpływy atmosferyczne. Odporność żółcieni chromowych na działanie światła jest niewielka, dość szybko ciemnieją i przyjmują zielony odcień, szczególnie żółcienie średnie i ciemne. W obecnych czasach opracowano już metody otrzymywania żółcieni nie ciemniejących pod działaniem światła/4/ Pigment barowo - potasowo - chromowy $BaK_2CrO_4/2$ - zwany pigmentem E znany jest w handlu jako pigment rdzochronny. Jego działanie pasywujące polega na stosunkowo nieznacznej rozpuszczalności na zimno w wodzie. Przy oddziaływaniu wilgoci rozpuszcza się z błony tylko chromian potasu i zostaje powoli usuwany z powłoki. Zastosowanie środka wiążącego powoduje, że błonka nie jest łamliwa: Zdolność barwiąca pigmentu jest wprawdzie nieznaczna, ale można ją ulepszyć przez dodanie pigmentów o silnym zabarwieniu /6,7/. Własności antykorozyjne żółcieni chromowych i pigmentu E są powszechnie znane.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie pigmentu E metodami mokrą i suchą i ocena fizyko-chemiczna otrzymanych produktów.

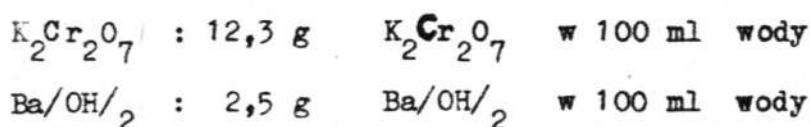
1. Część doświadczalna

1.1. Preparatyka pigmentu E

a/ Preparat otrzymany przez współstrącenie

Używano wodnych roztworów: dwuchloromianu potasu, wodorotlenku baru.

Stężenie roztworów

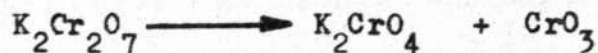


W wyniku suszenia w suszarce bezpyłowej zawiesiny wodnej wodorotlenku barowego i dwuchromianu potasowego otrzymano mieszaninę chromianów barowego i potasowego. Następnie wyprażono produkt suszenia w temp. 400°C w ciągu 30 min., w wyniku czego otrzymano chromian barowo - potasowy. Preparat w ten sposób uzyskany oznaczono dalej jako nr 1.

b/ Preparat otrzymany metodą klasyczną

W technice znane są metody otrzymywania pigmentów chromowych na drodze suchej. Postępowanie takie polega na zmieszaniu suchych składników wyjściowych w odpowiednio obliczonym stosunku molowym i ucieraniu tej mieszaniny.

Ogrzewając przez dłuższy czas taką rozstartą mieszaninę, otrzymuje się ciekawe kolorystycznie produkty: chromian barowy w tych warunkach zmienia swą normalną barwę jasnożółtą z subtelnym odcieniem zielonym na trwałe zabarwienie jasnozielone, opalizujące jak fluoresceina. Pigment E otrzymuje się przez stopienie węgla-
nu baru z dwuchromianem potasu zgodnie z równaniem





Przed stopieniem w piecu obrotowym produkty wyjściowe należy dobrze sproszkować i w równych stosunkach ze sobą zmieszać. BaCO_3 stosuje się w niewielkim nadmiarze ok. 2 - 4%. Temperatura reakcji jest stosunkowo niska, gdyż $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ topi się w 398°C . Najwyższa temperatura w piecu wynosi około 700°C . Najbardziej odpowiednia jest temperatura około 420°C , ponieważ w wyższej temperaturze następuje spiekanie się masy i pigment E przyjmuje barwę zieloną. Po około 1 godzinnym prażeniu produkt wyjmuje się z pieca, oziębia i miele. Preparat uzyskany na tej drodze oznaczono nr 2.

1.2. Metodyka badań

Wytworzone dwiema różnymi metodami preparaty poddano badaniom, które miały na celu stwierdzenie ich własności fizykochemicznych.

a/ Pomiar reemisji światła

Pomiaru dokonano przy pomocy spektrofotometru „Spekal” typu R 45/0. Pomiar reemisji światła miały na celu zbadanie procentowej zawartości bieli w preparatach. Do pomiarów stosowano preparaty w postaci proszku.

b/ Oznaczenie ciężaru właściwego

Ciężar właściwy oznacza się wg wskazań Polskich Norm w środowisku nafty. Próby roztartę w moździerz agatowym, badano piknometrycznie, obliczając ciężar właściwy wg wzoru:

$$d_{\text{pigm.}} = \frac{C_3 - C_1}{C_2 - C_1} \cdot \frac{d_{\text{toluenu}}}{C_4 - C_3} \quad /g /dm^3$$

gdzie:

C_1 - ciężar piknomietru w g,

C_2 - ciężar piknomietru z toluenem w g,

C_3 - ciężar piknometru z pigmentem w g,

C_4 - ciężar piknometru z pigmentem i toluenem w g,

d_{toluenu} - gęstość toluenu w g/dm^3 = 0,869

c/ Badanie trwałości barwy pigmentu E w atmosferze SO_2

Rozdrobnione pigmenty wystawione na działanie gazowego SO_2 umieszczono w eksykatorze próżniowym i pozostawiono na okres 6 dni. Po wyjęciu z atmosfery SO_2 pigmenty poddano dokładnym oględzinom, zwracając uwagę na barwę oraz postać. Następnie wykonano reemisję światła w celu zbadania zawartości bieli w pigmentach. Reemisję wykonano przy pomocy spektrofotometru „Spekal” z przystawką typu R 45/0.

2. Wyniki badań

Tabela 1. Wyniki pomiaru reemisji światła dla pigmentu w postaci proszku przy długości fali 550 m.

Nr preparatu	Wzór teoretyczny	Rzeczywista zawartość bieli w %
1	$\text{BaK}_2/\text{CrO}_4/2$	83
2	$\text{BaK}_2/\text{CrO}_4/2$	78

Pomiar reemisji światła pozwolił ustalić procentową zawartość bieli w preparatach, która wynosi 83% i 78%. Zauważono różnicę zawartości bieli pomimo takiego samego składu chemicznego preparatów. Różna zawartość bieli w obydwu pigmentach spowodowana została różnicą w zabarwieniu. Pigment 1 miał zabarwienie jasnożółte z subtelnym odcieniem zieleni, a pigment 2 zabarwienie jasnozielone.

Tabela 2. Wyniki oznaczenia ciężaru właściwego pigmentów

Nr preparatu	Wzór teoretyczny	Ciężar ³ właściwy w g/cm ³
1	BaK ₂ /CrO ₄ /2	3,65
2	BaK ₂ /CrO ₄ /2	3,65
3	BaCrO ₄	4,50
4	PbCrO ₄	6,30

Oznaczenie ciężaru właściwego otrzymanych preparatów wykazało, że w jednym i drugim przypadku ciężar właściwy jest taki sam i wynosi 3,65 g/cm³W porównaniu z podanym pigmentem 3 i 4 ciężar właściwy pigmentu E jest mniejszy.

Tabela 3. Wyniki badania odporności barwy pigmentów na działanie SO₂

Wyniki reemisji światła pigmentów w postaci proszku po wyjęciu ze środowiska SO₂. Długość fali 550nm.

Nr preparatu	Wzór teoretyczny	Zawartość bieli w %
1	BaK ₂ /CrO ₄ /2	60
2	BaK ₂ /CrO ₄ /2	55

Po wyjęciu ze środowiska SO₂ zauważono zmianę zabarwienia. Preparat 1 zmienił swoją barwę jasnożółtą na ciemnożółtą, a preparat 2 barwę jasnozieloną na ciemnozieloną. Atmosfera SO₂ wpłynęła również na zmianę postaci preparatów. Preparat 1 zmienił swoją postać proszkową na pastę, a preparat 2 skamieniał. Wykonana reemisja światła wykazała również spadek zawartości bieli w pierwszym i drugim preparacie. Zawartość bieli w pierwszym preparacie wynosiła 60% a w drugim 55%.

3. Wnioski

- 1/ Uzyskano pigment antykorozyjny E o wzorze $BaK_2CrO_4/2$ metodą klasyczną / preparat nr 2 / i metodą współstrąceniową / preparat nr 1/. Obydwa preparaty poddano wybranym badaniom w celu stwierdzenia ich składu chemicznego i niektórych ważnych własności fizycznych.
- 2/ Stwierdzono, że metoda współstrąceniowa jest prostsza i wygodniejsza w preparatyce od metody klasycznej. Pozwala ona uzyskać pigment E wysokiej jakości. Mimo teoretycznie identycznego składu chemicznego, preparat uzyskany na drodze współstrącania ma znacznie bardziej czystą i intensywną barwę, co wyraża się wyższą zawartością bieli /różnica wynosi 5%/. Stosunek ten utrzymuje się również po poddaniu preparatów działaniu silnie korodującej atmosfery dwutlenku siarki, chociaż stwierdzono większą podatność preparatu nr 1 na zmianę postaci fizycznej; zaobserwowano bowiem jego przejście z postaci sproszkowanej w pastę, podczas gdy preparat nr 2 uzyskał jedynie wyższą twardość.
- 3/ Stwierdzono u obu preparatów identyczny ciężar właściwy $3,65 \text{ g/cm}^3$. Jest on niższy od ciężaru właściwego zarówno $BaCrO_4$, a jeszcze więcej od $PbCrO_4$ $6,30 \text{ g/cm}^3$. Chromian ołowiu cechuje się wyjątkowymi własnościami estetycznymi, jednak jego toksyczność i nieodporność na alkalia są dość poważnymi cechami ujemnymi. Pigment E nie posiada tak dobrych walorów kolorystycznych, jednak jego wysoka odporność na korozję uzasadnia badania mające na celu uproszczenie metody otrzymywania i obniżenia w efekcie ceny pigmentu. Badania niniejsze potwierdziły założenie, że metoda współstrącania może okazać się znacznie bardziej ekonomiczna, niż metoda klasyczna otrzymywania tego pigmentu.

Literatura

- 1 Bielański FF., Riskin JW., Chemia i Technologia pigmentów, Leningrad - Moskwa 1949
- 2 M.J.Sienko, R.A. Planc, Chemia PWT - Warszawa 1959r.
- 3 M.Kranz, W: Przemysł chemiczny, 1955 nr 34, s. 174
- 4 M. Kranz, M. Janowski, Aktywowane termokolory chromianowe, Chem. Stosowana 3-4, 429/1960
- 5 M. Kranz, A.Górska-Kubiakowa, Zeszyty Naukowe Mat.-Fiz.-Chem. 8, 21/1964
- 6 K.Juja, Praca magisterska UAM Katedra Chemii Stosowanej 1969
- 7 E. Trepka, Kolorystyka, PWN Warszawa 1960
- 8 M.Kranz, W.Bergandy, Kompozycyjne żółte pigmenty nieorganiczne typu $PbCrO_4$, Zeszyty Naukowe UAM, Mat.Fiz.Chem. 1967, nr 10 s.15

OBTAINING OF ANTI - CORROSIVE PIGMENT E

Summary

The anti-corrosive pigment E of the chemical formula BaK_2CrO_4 was obtained on two methods: on the classic one /prep. nr 2./ and together at the same time precipitated /prep.nr 1./ It was proved, that the co-precipitating method is more simple and useful than the classic. One can obtain a pigment E of a high quality. Although the chemical composition the two obtained preparations have a theoretical identical composition, the co-precipitated one has a remarkable clean and intensive colour, no changing in a strong corrosive atmosphere of gaseous sulphur dioxide. The two preparations were proved on chemical and diffractometry

way and it was state, that the co-precipitated method is more economic than the classic one.

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННОГО ПИГМЕНТА Е

Р е з ю м е

Получен Антикоррозионный пигмент Е химической формулы $\text{BaK}_2/\text{C}_7\text{C}_4/2$ двумя препаративными методами: классическим /преп. № 2/ и методом одновременного совместного осаждения /преп. № 1/. Доказано, что метод совместного осаждения проще, чем метод, применяемый до сих пор. Таким образом можно получить пигмент Е высокого качества. Несмотря на то, что химический состав полученных препаратов был одинаковый, проба совместного осаждения отличалась заметно более интенсивным цветом и не изменялась в сильно агрессивной атмосфере газового SO_2 . Оба препарата подверглись химическим исследованиям, на основании которых доказано, что метод совместного осаждения является более экономным, чем ранее применяемый классический метод, и менее трудоемким и энергоемким.