

УДК 620.197

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ КОМПОЗИЦІЄЮ ІОНООБМІННИХ ПІГМЕНТІВ

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, Л. М. БІЛИЙ, Я. І. ЗІНЬ, М. П. ВОЛОШИН

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено, що природний цеоліт клиноптилолітового типу, модифікований катіонами цинку, є ефективним інгібітором корозії алюмінієвого сплаву в середовищі слабких кислот атмосферних опадів. Посадження Zn-цеоліту з полістиролдивінілбензолною смолою, модифікованою фосфат-аніонами, посилює його захисну дію внаслідок формування на поверхні сплаву корозійностійкої плівки. Модифікований цинком цеоліт та його композиція з фосфатовмісною аніонообмінною смолою – перспективні інгібувальні пігменти для лакофарбових покриттів на алюмінієвих сплавах.

Ключові слова: *модифікація, алюмінієвий сплав, цеоліти, інгібувальні пігменти, фосфатовмісна смола, катіони цинку.*

Інгібувальні пігменти відіграють важливу роль у забезпеченні довговічності лакофарбових покриттів, що застосовуються для захисту металів від атмосферної корозії. Вони особливо важливі для ґрунтувальних покриттів конструкцій з термічно зміцнених алюмінієвих сплавів, які схильні до локальної корозії в околі інтерметалічних включень. Найефективнішими інгібувальними пігментами є солі шестивалентного хрому, які однак токсичні та екологічно небезпечні. Для заміни хроматів у лакофарбових покриттях розроблено іонообмінні пігменти під торговою маркою Shieldex [1] і досліджено їх композиції з фосфатом цинку [2, 3]. Ці пігменти складаються з аморфного оксиду кремнію, з яким зв'язані катіони кальцію [1, 4]. Іони H^+ , що з'явилися внаслідок корозії металу, проникають у лакофарбову плівку та обмінюються на катіони Ca^{2+} , які є у кремній оксидному пігменті. Вивільнені іони кальцію та розчинна за певних умов основа пігменту SiO_2 беруть участь в утворенні на поверхні металу захисної плівки.

Подібні іонообмінні протикорозійні пігменти можна одержати на основі дешевих природних цеолітів вітчизняного походження. Ці мінерали належать до групи водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних металів з тетраедричним структурним каркасом, який містить порожнечі, зайняті катіонами калію, натрію, кальцію й магнію або молекулами води [5]. Катіони та молекули води слабо зв'язані з каркасом і можуть частково або повністю заміщуватися шляхом іонного обміну без руйнування цеолітного каркасу. Здатність цеолітів до іонного обміну уможливує одержання на їх основі інгібувальних пігментів для лакофарбових ґрунтувальних покриттів [6]. Однак на відміну від пігментів Shieldex алюмосилікатна основа цеолітів не розчиняється, залишається в об'ємі покриття, а в середовищі переходять лише інгібітори-катіони, що за відсутності в розчині ефективних інгібіторів-аніонів не забезпечує достатнього протикорозійного ефекту. Тому пошук композицій модифікованих цеолітів з іншими інгібіторними сполуками є важливим для підвищення їх захисних властивостей.

Раніше виявлено синергійний захисний ефект композиції на основі Са-вмісного цеоліту та цинку фосфату стосовно корозії алюмінієвого сплаву Д16Т в сла-

бокислому дощовому середовищі. Її додавання до поліуретанової ґрунтувальної композиції у декілька разів збільшує поляризаційний опір поверхні алюмінієвого сплаву в місцях наскрізних дефектів лакофарбового покриття порівняно зі застосуванням одного лише Са-цеолітного пігменту [7]. При цьому на поверхні металу можливе утворення комплексної корозійностійкої плівки на основі кальцію та цинку фосфатів. Однак цинкфосфатний пігмент поступово вилугується з ґрунтовки за контакту з корозивним середовищем і комбінований захисний ефект суттєво послаблюється. Компоненти лакофарбового покриття, які здатні виділяти фосфатні аніони в розчин внаслідок іонообмінної взаємодії з продуктами електрохімічної корозії металу, могли б бути перспективною заміною цинку фосфату.

Мета роботи – дослідити інгібування корозії алюмінієвого сплаву композицією іонообмінних пігментів на основі модифікованого катіонами кальцію та цинку природного цеоліту та фосфатовмісної аніонообмінної смоли.

Отримання іонообмінних пігментів. Вихідною речовиною для отримання протикорозійних пігментів слугував природний цеоліт клиноптилолітового типу Сокирницького родовища на Закарпатті з такими хімічним складом (mass.%): 71,5 SiO₂; 13,1 Al₂O₃; 0,9 Fe₂O₃; 0,2 TiO₂; 2,1 CaO; 1,07 MgO; 0,033 P₂O₅; 5,03 K₂O + Na₂O; 0,025 F і 0,02 Cu та фізичними властивостями: густина 2,37 kg/m³; питома поверхня 50...65 m²/kg; пористість 44%; іонообмінна ємність 1,5 mg·eqv./g; термостійкість 700°C і вміст основної речовини 70%.

Природну цеолітну сировину диспергували в планетарному кульовому млині РМ 100 (Retsch) упродовж 2 h. Далі відділяли фракцію 0,02...0,03 mm і промивали дистильованою водою з подальшою декантацією та фільтруванням. Диспергований цеоліт сушили впродовж 12 h при 20°C. Модифікували цеоліт методом іонного обміну в розчинах CaCl₂ та Zn(NO₃)₂ за температури 70°C. Таким чином, отримували Са- та Zn-вмісні цеоліти. Мікроструктуру та хімічний склад модифікованих цеолітів вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP з системою мікроаналізу INCA Energy 350. Результати рентгеноспектральних досліджень модифікованих Zn- та Са-цеолітів наведені в таблиці, а їх електронно-мікроскопічні зображення подані на рис. 1.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу природного та модифікованих цеолітів, mass.%

Елемент	Природний цеоліт	Zn-цеоліт	Са-цеоліт
Na	0,52	–	0,64
Mg	0,56	–	–
Al	6,35	7,45	6,55
Si	31,59	29,35	26,97
K	2,52	2,53	2,17
Ca	2,09	1,11	4,16
Fe	1,9	1,67	1,42
Zn	–	3,44	–
O	решта	решта	решта

Аналогічним методом отримували фосфатовмісну іонообмінну смолу. Модифікували аніоніт АВ-17-8 в 1 М розчині Na₃PO₄. Перед застосуванням у композиціях гранули PO₄-модифікованого аніоніту подрібнювали у млині РМ 100. Вміст фосфору в аніоніті за результатами мікроаналізу становив 2,5 mass.%.

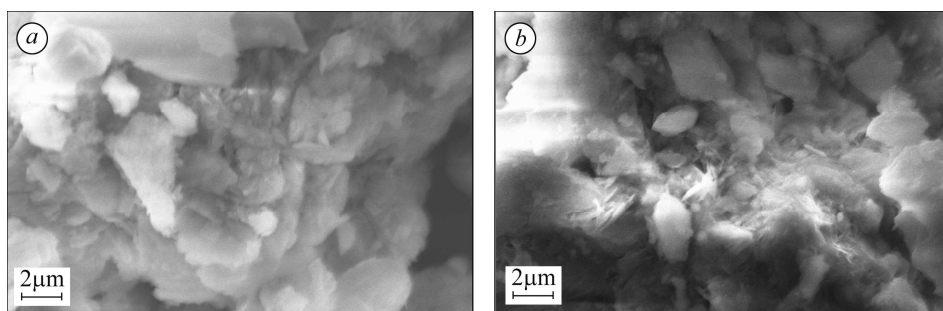


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення модифікованих Zn- (а) та Са-цеолітів (b).

Fig. 1. Electron-microscopic images of modified Zn- (a) and Ca-zeolite (b).

Методики досліджень. Інгібувальні властивості модифікованих цеолітів та їх композицій з аніонітом- PO_4 вивчали за додавання безпосередньо в корозивне середовище. Готували суспензії цеолітів і фосфатовмісного аніоніту в корозивному середовищі – слабкокислому дощі з $\text{pH} \sim 4,5$ (3,18 mg/l сульфатної кислоти + 4,62 mg/l амонію сульфату + 3,20 mg/l натрію сульфату + 1,58 mg/l нітратної кислоти + 2,13 mg/l натрію нітрату + 8,48 mg/l натрію хлориду). Концентрація інгібувальних додатків у суспензіях становила 1 g/l, а співвідношення між модифікованими цеолітом та аніонітом – 1:1. В одержані суспензії на основі слабкокислому дощу опускали зразки алюмінієвого сплаву Д16Т з площею робочої ділянки 1 cm^2 і знімали їх потенціодинамічні поляризаційні залежності. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 mV/s . Електрохімічні імпедансні спектри цих же зразків у суспензіях цеолітних пігментів та їх композицій одержували за потенціалу вільної корозії сплаву в діапазоні частот змінного струму від 0,01 Hz до 1,0 kHz. Амплітуда накладеного сигналу становила $\pm 30 \text{ mV}$. Імпедансні спектри опрацьовували комп'ютерною програмою EIS Spectrum Analyser, використовуючи модельне еквівалентне коло $R_e(Q_{dl}R_p)$, де R_e – опір електроліту; R_p – поляризаційний опір металу; Q_{dl} – ємність подвійного електричного шару. Для поляризаційних та електрохімічних імпедансних досліджень використовували потенціостат Gill AC (ACM Instruments), насичений хлорсрібний електрод порівняння та платиновий допоміжний.

Результати дослідження та їх обговорення. Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії встановлено (рис. 2b), що в суспензіях іономодифікованих цеолітів корозійна тривкість алюмінієвого сплаву Д16Т суттєво зростає порівняно з слабкокислим дощовим розчином. Поляризаційний опір R_p сплаву в суспензії Са-цеоліту зростає приблизно в 1,5 рази, Zn-цеоліту – в 3 рази. Захисний ефект модифікованих цеолітів імовірно зумовлений переходом у середовище адсорбованих на їх розвиненій поверхні катіонів Ca^{2+} та Zn^{2+} шляхом обміну на іони слабкокислому корозивного середовища H^+ , Na^+ та NH_4^+ . Водневі іони можуть додатково накопичуватися в розчині внаслідок корозії алюмінієвого сплаву. Катіони Ca^{2+} та Zn^{2+} відомі як катодні інгібітори корозії. Вони осаджуються на катодних ділянках кородуючого металу у вигляді малорозчинних гідроксидів, утворюючи захисну поверхневу плівку та зменшуючи швидкість реакції катодної деполізації. Формування корозійностійкої плівки на поверхні сплаву в суспензіях модифікованого цеоліту підтверджується збільшенням залежності модуля імпедансу зразків від частоти прикладеного струму (рис. 2b).

Додавання суспензії Zn-цеоліту + аніоніту- PO_4 суттєво поліпшує інгібування корозії алюмінієвого сплаву (рис. 2b, крива 4). На це вказує зростання R_p алюмінієвого сплаву приблизно в 6,3 рази. Тут є можливим формування на поверхні металу корозійностійкої цинк фосфатної плівки – продукту взаємодії катіонів

Zn^{2+} та аніонів PO_4^{3-} , які вивільняються з Zn-цеоліту та модифікованої полістиролдивінілбензолної смоли АВ-17-8 через обмін з іонами середовища. Однак додавання фосфатовмісного аніоніту до суспензії Са-цеоліту практично не збільшує опору поляризації алюмінієвого сплаву. Ймовірно, в склад кальцію фосфату, який осаджується на поверхні металу, може входити водень у вигляді кислого фосфат-аніону, що збільшує його розчинність і погіршує захисні властивості.

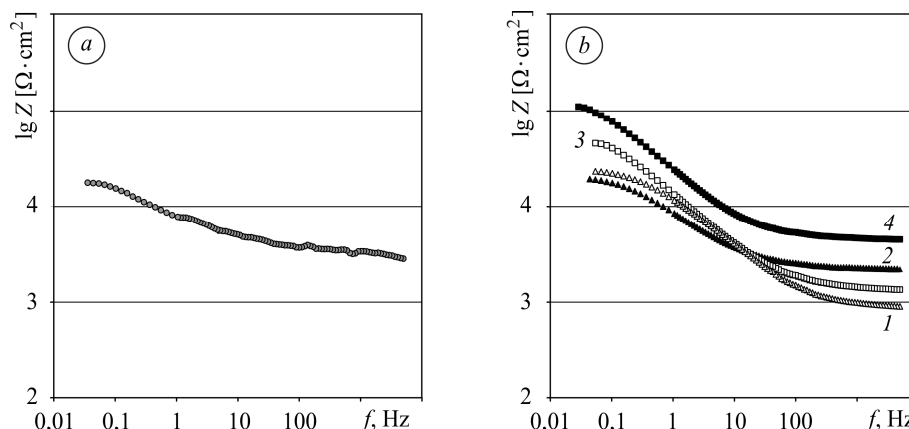


Рис. 2. Імпедансні залежності алюмінієвого сплаву після 3 h витримування в неінгібованому слабкокислому дощі (а) та суспензіях іонообмінних пігментів (б):

1 – Са-цеоліту; 2 – Са-цеоліту та аніоніту- PO_4 ;
3 – Zn-цеоліту; 4 – Zn-цеоліту та аніоніту- PO_4 .

Fig. 2. Impedance dependences of aluminum alloy after 3 h exposure in uninhibited acid rain (a) and ion-exchange suspensions inhibited (b) with: 1 – Ca-zeolite; 2 – Ca-zeolite and anionite- PO_4 ; 3 – Zn-zeolite; 4 – Zn-zeolite and anionite- PO_4 .

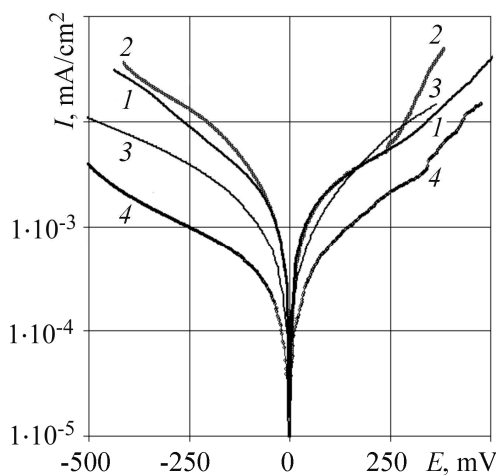


Рис. 3. Потенціодинамічні поляризаційні залежності алюмінієвого сплаву після 3 h витримування в суспензіях Са-цеоліту (1); Са-цеоліту та аніоніту- PO_4 (2); Zn-цеоліту (3) і Zn-цеоліту та аніоніту- PO_4 (4).

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of aluminum alloy after 3 h exposure in suspensions of Ca-zeolite (1); Ca-zeolite and anionite- PO_4 (2); Zn-zeolite (3), and Zn-zeolite and anionite- PO_4 (4).

На основі аналізу результатів потенціодинамічних поляризаційних досліджень алюмінієвого сплаву Д16Т у суспензіях модифікованих цеолітів (рис. 3) можна зробити висновок, що Са-цеоліт та його композиція з аніонітом- PO_4 дають відносно слабкий змішаний контроль електрохімічної корозії металу. Zn-цеоліт викликає сильно виражений катодний контроль корозії, найімовірніше внаслідок формування малорозчинного гідроксиду на інтерметалічних включеннях сплаву. Композиція Zn-цеоліту та аніоніту- PO_4 , крім катодного контролю, додатково забезпечує суттєвий анодний контроль корозії металу.

Значення густини струму корозії, одержані графічною екстраполяцією тафельєвських ділянок поляризаційних кривих, найнижчі у зразків сплаву, експонованих в суспензії Zn-цеоліту та фосфатовмісної смоли, і становили $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm². За від-

сутності в суспензії фосфатного компонента густина струму корозії алюмінієвого сплаву в 4 рази вища.

ВИСНОВКИ

Природний цеоліт кліноптилолітового типу Сокириницького родовища на Закарпатті, модифікований катіонами кальцію або цинку, є інгібітором корозії алюмінієвого сплаву в середовищі слабких кислотних атмосферних опадів. Zn-вмісний цеоліт ефективніший інгібітор корозії порівняно з Ca-цеолітом. Поєднання Zn-цеоліту з полістиролдивінілбензолною смолою, модифікованою фосфат-аніонами, посилює його захисну дію внаслідок формування на поверхні сплаву корозійно-стійкої плівки. Модифікований цинком цеоліт та його композиція з фосфатовмісною аніонообмінною смолою – перспективні інгібувальні пігменти для лакофарбових покриттів на алюмінієвих сплавах.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что природный цеолит клиноптилолитового типа, модифицированный катионами цинка, является эффективным ингибитором коррозии алюминиевого сплава в среде слабких кислотных атмосферных осадков. Сочетание Zn-цеолита с полистиролдивинилбензолной смолой, модифицированной фосфат-анионами, усиливает его защитное действие вследствие формирования на поверхности сплава коррозионно-стойкой пленки. Модифицированный цинком цеолит и его композиция с фосфатсодержащей анионообменной смолой – перспективные ингибирующие пигменты для лакокрасочных покрытий на алюминиевых сплавах.

SUMMARY. It was established that the natural zeolite of clinoptilolite type, modified with zinc cations is an effective corrosion inhibitor for aluminum alloy in acid rain precipitation. The combination of Zn-zeolite with polystyrene-divinylbenzene resin, containing phosphate anions, increases its protective effect due to the formation of corrosion-resistant film on the alloy surface. Zinc modified zeolite and its composition of phosphate-containing anion exchange resins are the perspective inhibiting pigments for paints and coatings on aluminum alloys.

1. Fletcher T. Ion-exchanged silica anticorrosive pigments: A review and recent developments // J. CoatingsTech. – 2013. – October. – P. 28–39.
2. Зінь І. М. Ефективність деяких нехроматних пігментів у захисті від корозії оцинкованої сталі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – **36**, № 3. – С. 112–114.
(Zin I. M. Efficiency of certain chromate-free pigments for the corrosion protection of galvanized steel // Materials Science. – 2000. – **36**, № 3. – P. 450–453.)
3. Zin I. M., Lyon S. B., and Pokhurskii V. I. Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture // Corr. Sci. – 2003. – **45**, № 4. – P. 777–788.
4. Дринберг А. С., Ицко Э. Ф., Калининская Т. В. Антикоррозионные грунтовки. – С.-Петербург: ООО “НИПРОИНС ЛКМ и пигментов с опытным производством”, 2006. – 168 с.
5. Handbook of Zeolite Science and Technology / Eds.: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta. – New York–Basel: Marcel Dekker, 2003. – 1170 p.
6. Ahmed N. M., Emira H. S., and Selim M. M. Anticorrosive performance of ion-exchange zeolites in alkyd-based paints // J. Pigment & Resin Technology. – 2011. – **40/2**. – P. 91–99.
7. Aluminium alloy corrosion inhibition by chromate-free composition of zinc phosphate and ion-exchanged zeolite / V. I. Pokhurskii, I. M. Zin, L. M. Bily et al. // Surface and Interface Analysis. – 2013. – **45**. – P. 1474–1478.

Одержано 20.07.2015