

УДК 620.197

ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКІДНОГО ПОКРИТТЯ, ІНГІБОВАНОГО КОМПЛЕКСНИМ ЦЕОЛІТФОСФАТНИМ ПІГМЕНТОМ

*І. М. ЗІНЬ¹, С. А. КОРНІЙ¹, А. Р. КИЦЯ², Л. М. БІЛИЙ¹,
М.-О. М. ДАНИЛЯК¹, П. Я. ЛЮТИЙ¹*

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів

Досліджено комплексний протикорозійний пігмент на основі кальційвмісного цеоліту з осадженим цинк фосфатом на його нанопористій поверхні. Встановлено, що він ефективно сповільнює корозію алюмінієвого сплаву у розчині синтетичного кислотного дощу. Пігмент пригнічує підплівкову корозію металу поблизу дефектів лакофарбового алкідного покриття. Він може бути перспективним інгібувальним компонентом лакофарбових покриттів для захисту конструкцій з алюмінієвих сплавів у промисловій атмосфері.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, алкідне покриття, інгібувальні пігменти, цеоліт, цинку фосфат, електрохімічна імпедансна спектроскопія.

Вступ. Цеоліти належать до групи водних алюмосилікатів лужних та лужноземельних металів з тетраедричною структурою і містять у своїй структурі до 50 vol. % нанорозмірних пор, зайнятих катіонами натрію, калію, кальцію і магнію та молекулами води [1]. Катіони слабо пов'язані з алюмосилікатною основою цеоліту і можуть бути частково або повністю замінені йонним обміном. З огляду на це, цеоліти є перспективними наповнювачами для лакофарбових покриттів, які забезпечують їм впорядковане структурування та підвищені бар'єрні властивості. Водночас здатність цеолітів до йонного обміну може бути важливим для отримання на їх основі інгібувальних пігментів для лакофарбових ґрунтувальних покриттів.

Цеоліти, модифіковані катіонами лужноземельних металів, пропонували використовувати як інгібітори корозії для алкідних покриттів на оцинкованій сталі [2]. Встановлено [3], що модифіковані цеолітні пігменти захищають сталь бар'єрною дією та взаємодією з алкідною смолою з утворенням солей жирних кислот, які пасивують металевий субстрат. Слід відзначити, що ці пігменти на протипагу токсичним хроматам є екологічно безпечними.

Однак ефективність пігментів йонообмінного типу є недостатньою, якщо порівнювати з хроматним протикорозійним пігментом [4]. Водночас встановлено, що захист від корозії алюмінієвого сплаву поліуретановим покриттям, інгібованим кальційвмісним цеолітом у парі з цинк фосфатом, значно поліпшується [5]. Перспективними можуть бути комплексні інгібувальні пігменти типу “серцевина + оболонка”, в яких серцевиною служить недорогий мінерал, а на його поверхню осаджують різними способами протикорозійні сполуки, в т.ч. фосфати [6, 7].

Мета роботи – вивчити захисну дію комплексного протикорозійного пігменту, одержаного хімічним осадженням цинк фосфату на нанопористу поверхню цеоліту, в алкідному лакофарбовому покритті на алюмінієвому сплаві.

Матеріали та методи досліджень. Основний матеріал для одержання протикорозійних пігментів – природний цеоліт кліноптилолітового типу зі Сокириниць-

кого родовища Закарпатської області України [8]. Природний цеоліт диспергували в планетарному кульовому млині РМ100 на фракції 0,02...0,03 mm, промивали дистильованою водою з подальшою декантацією та фільтруванням. Диспергований цеоліт промивали кілька разів до світло-зеленого кольору. Потім очищений цеоліт сушили упродовж 12 h при 20°C. До 100 g чистого природного цеоліту додали 800 ml 0,36 M розчину CaCl₂. Розчин перемішували на комбінованому приладі з магнетною мішалкою за температури 70°C упродовж 1 h. Рідину декантували після осадження цеоліту та охолодження розчину. Процедуру повторювали декілька разів до повного йонообміну, що підтверджено гравіметричним визначенням вільних йонів кальцію в розчині у вигляді оксалатних осадів [9]. Потім Са-йонообмінний цеоліт фільтрували, промивали і сушили у вакуумній камері при 100°C.

На основі модифікованого йонами Са²⁺ цеоліту синтезовано комплексний пігмент загального складу цеоліт-Са²⁺/Zn₃(PO₄)₂ за співвідношення компонентів 1:1. Синтезували наноккомпозити цеоліт-Са²⁺/Zn₃(PO₄)₂ у скляному реакторі за кімнатної температури так: наважку цеоліт-Са²⁺ масою 5 g поміщали в 100 ml 0,33 M розчину Zn(CH₃COO)₂, після чого за постійного перемішування додавали 35 ml 0,56 M розчину (NH₄)₃PO₄. Утворений осад відділяли з використанням лійки Бюхнера та колби Бунзена і висушували при 120°C. Згідно з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу на приладі INCA Energy 350 (табл. 1), співвідношення Zn:P у наноккомпозитах є близьким до 3:2. Це свідчить про утворення цинк фосфату в реакційній суміші.

Таблиця 1. Елементний склад комплексного пігменту цеоліт-Са²⁺/Zn₃(PO₄)₂

Елемент	mass%	at. %
O	41,52	66,32
Al	3,92	3,71
Si	5,85	5,33
P	11,60	9,58
Ca	2,23	1,42
Zn	34,88	13,64

Інгібування корозії алюмінієвого сплаву D16T комплексним пігментом Са-цеоліт/цинку фосфат вивчали методом потенціодинамічної поляризації. Для цього підготовлено суспензії відомого цинк-фосфатного пігменту Novinox PZ02 та комплексного пігменту Са-цеоліт/цинку фосфат у синтетичному кислотному дощі [10] з рН 4,5 (табл. 2). Вміст інгібувального компонента в кожній суспензії 1000 ppm. Зразки алюмінієвого сплаву з ізольованою робочою площею 1 cm² занурювали в інгібований розчин кислотного дощу і реєстрували їх поляризаційні характеристики потенціостатом Gill AC, використо-

вуючи насичений хлоридсрібний електрод порівняння Ag/AgCl і допоміжний платиновий. Швидкість сканування потенціалу під час експериментів з потенціодинамічною поляризацією 1 mV/s.

Таблиця 2. Склад синтетичного кислотного дощу

Синтетичний кислотний дощ	Компоненти	Концентрація, ppm
рН регулювали до 4,5, додаючи Na ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄ (98%)	3,185
	(NH ₄) ₂ SO ₄	4,620
	Na ₂ SO ₄	3,195
	HNO ₃ (70%)	1,575
	NaNO ₃	2,125
	NaCl	8,483

Захисні властивості алкідних покриттів на основі лаку ПФ-170, інгібованих новим комплексним і цинкфосфатним (Novinox PZ02) пігментами, вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС). Для цього за допомогою аплікатора наносили алкідні покриття в два шари на плоскі зразки алюмінієвого сплаву після їх хромофосфатування згідно з процедурою [11]. Перший шар містив інгібувальні пігменти в кількості 3 vol.%, другий – зроблений на основі лаку ПФ-170 без додатків. Загальна товщина лакофарбових покриттів становила 120... 130 μm . У покриттях зробили наскрізні дефекти $\varnothing 1\text{ mm}$, щоб відкрити металеву підкладку та виявити вплив інгібіторів на корозію металу. Електрохімічні імпедансні вимірювання здійснювали за допомогою потенціостата Gill AC, електродів насиченого Ag/AgCl та платинового допоміжного у діапазоні частот змінного струму від 10000 до 0,02 Hz з амплітудою сигналу 10 mV. Робоча площа зразків становила 1,75 cm^2 . Корозивним середовищем слугував синтетичний кислотний дощ (табл. 2). Спектри електрохімічного імпедансу моделювали за допомогою програми EIS Spectrum Analyzer [12].

Результати та їх обговорення. За допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP досліджено морфологію отриманого композиту (рис. 1).

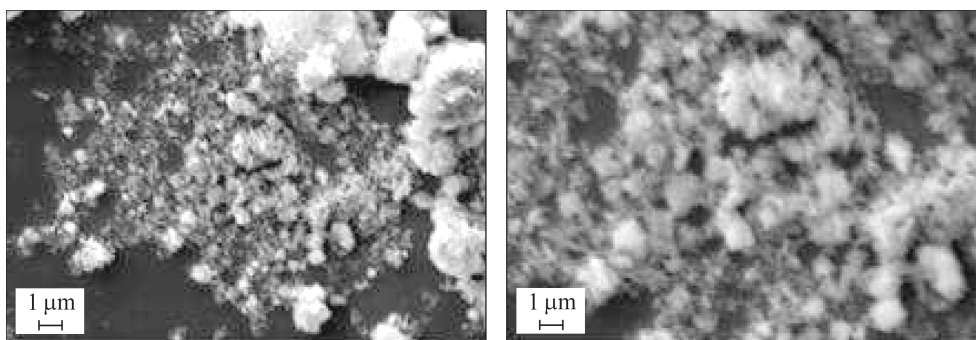


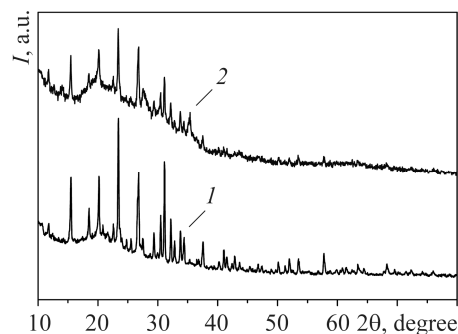
Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення комплексного пігменту цеоліт- $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Fig. 1. Scanning electron microscope image of the complex pigment zeolite- $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Встановлено, що синтезовані зразки є полідисперсними, ймовірно завдяки структурі саме цеоліту. На електронно-мікроскопічних зображеннях композиції цеоліт- $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ неможливо виділити окремі фрагменти чи частинки цинку фосфату. Імовірно, це свідчить про кристалізацію $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ саме на поверхні цеоліту та міцніше зв'язування з частинками мінералу завдяки утворенню незначної кількості подвійного фосфату $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ на межі поділу фаз.

Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма комплексного пігменту: 1 – цеоліт- Ca^{2+} ; 2 – цеоліт- $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Fig. 2. X-ray Diffractogram of complex pigment: 1 – zeolite- Ca^{2+} ; 2 – zeolite- $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.



Щоб встановити фазовий склад синтезованого пігменту, виконали його рентгенофазовий аналіз за допомогою дифрактометра DRON-3.0 (рис. 2). Порівнюючи дифрактограму, бачимо, що поло-

ження піків для зразків цеоліт- Ca^{2+} і цеоліт- $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ практично збігаються, хоча інтенсивність гало в області $10\dots 30^\circ$ зростає. Це свідчить про значну аморфізацію зразка. Водночас на дифрактограмі відсутні піки, які є характерними для кристалічного цинку фосфату. Тому, враховуючи результати елементного аналізу та електронно-мікроскопічні зображення зразка цеоліт- $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, можна зробити висновок про формування композиту, в якому цинк фосфат здебільшого є аморфним і розподіленим на всій площі цеоліту.

За результатами потенціодинамічних поляризаційних досліджень сплаву Д16Т у середовищі кислотного дощу зі суспензіями протикорозійних пігментів виявили (рис. 3), що комплексний пігмент цеоліт- $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ має суттєво ліпшу протикорозійну ефективність, ніж комерційний цинкфосфатний пігмент Novinox PZ02 та цеоліт- Ca^{2+} , взяті окремо. Швидкість корозії алюмінієвого сплаву в суспензії комплексного пігменту зменшується у 8–10 разів порівняно з неінгібованим розчином кислотного дощу. Комплексний пігмент характеризується сильним катодним контролем корозії алюмінієвого сплаву, що вказує на утворення корозійностійкої плівки.

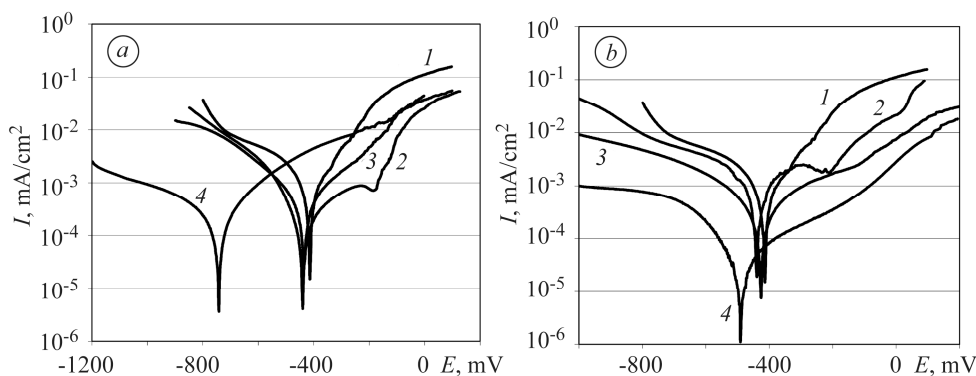


Рис. 3. Поляризаційні залежності алюмінієвого сплаву Д16Т через 3 (а) та 24 h (b) витримання: 1 – у неінгібованому розчині кислотного дощу; 2 – у суспензії з Ca-цеолітом; 3 – у суспензії з цинку фосфатом Novinox PZ02; 4 – у суспензії з комплексним пігментом Ca-цеоліт/цинку фосфат.

Fig. 3. Polarization dependences of D16T aluminum alloy after 3 (a) and 24 h (b) exposure: 1 – in uninhibited acid rain solution; 2 – in suspension with Ca-zeolite; 3 – in suspension with zinc phosphate Novinox PZ02; 4 – in suspensions with complex pigment Ca-zeolite/zinc phosphate.

Результати дослідження корозії методом ЕІС зразків алюмінієвого сплаву з алкідними покриттями в середовищі кислотного дощу подано на рис. 4. Із форми імпедансних залежностей Боде бачимо, що комплексний інгібувальний пігмент цеоліт/цинку фосфат сильніше сповільнює підплівкову корозію металу з лакофарбовим покриттям, ніж відомий цинкфосфатний пігмент Novinox PZ02.

Для моделювання імпедансних спектрів зразків алюмінієвого сплаву з інгібованими покриттями використовували еквівалентне електричне коло $R_e (R_{ct} Q_{dl})$, де R_e – опір електроліту; R_{ct} – опір переносу заряду; Q_{dl} – ємність подвійного шару, виражена через елемент сталої фази. Встановлено, що опір переносу заряду зразків сплаву з неінгібованим алкідним покриттям становить $\sim 1,10 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ та збільшується до $2,10 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ за присутності в алкідному покритті фосфатного пігменту Novinox PZ02 і досягає значення $4,25 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ за використання комплексного цеоліт/фосфатного пігменту. Високу протикорозійну активність нового інгібувального пігменту можна пояснити так.

Шар цинку фосфату, осаджений на нанопористу поверхню цеоліту, має більшу розчинність внаслідок розмірного ефекту, що зумовлює зростання концентрації іонів Zn^{2+} та PO_4^{3-} у корозивному середовищі.

За використання композиту, який складається з кальційвмісного нанопористого цеоліту та осадженого на нього цинкфосфатного шару, на поверхні металу в районі дефекту лакофарбового покриття можливе утворення захисної цинкфосфатної плівки, модифікованої йонами кальцію [13].

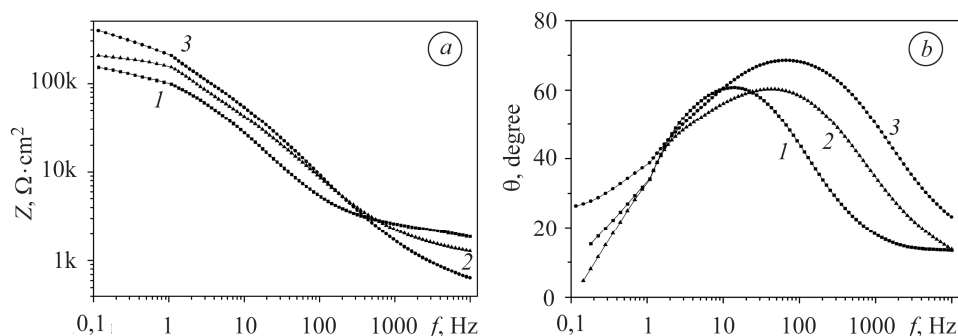


Рис. 4. Залежності модуля імпедансу (а) та фазового кута (б) алюмінієвого сплаву з інгібованими алкідними покриттями після 48 h експозиції в розчині кислотного дощу: 1 – неінгібоване покриття; 2 – покриття з 3 vol.% цинку фосфату Novinox PZ02; 3 – покриття з 3 vol.% комплексного пігменту Са-цеоліт/фосфат.

Fig. 4. Dependences of impedance module (a) and phase angle (b) of aluminum alloy with inhibited alkyd coatings after 48 h of exposure in acid rain solution: 1 – uninhibited coating; 2 – coating with 3 vol.% zinc phosphate Novinox PZ02; 3 – coating with 3 vol.% of complex pigment Ca-zeolite/phosphate.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що комплексний інгібувальний пігмент на основі кальційвмісного цеоліту та цинку фосфату ефективно сповільнює корозію алюмінієвого сплаву у середовищі синтетичного кислотного дощу. Його застосування приблизно у 8–10 разів зменшує струм корозії алюмінієвого сплаву порівняно з неінгібованим розчином. Пігмент ефективний для пригнічення підплівкової корозії металу поблизу дефектів алкідного покриття. Він може бути перспективним інгібувальним компонентом лакофарбових покриттів для захисту конструкцій з алюмінієвих сплавів у промисловій атмосфері.

РЕЗЮМЕ. Исследовано комплексный противокоррозионный пигмент на основе кальцийсодержащего цеолита с осажденным слоем цинка фосфата на его нанопористой поверхности. Установлено, что он эффективно замедляет коррозию алюминиевого сплава в растворе синтетического кислотного дождя. Пигмент угнетает подпленочную коррозию металла вблизи дефектов лакокрасочного алкидного покрытия. Он может быть перспективным ингибирующим компонентом лакокрасочных покрытий для защиты конструкций из алюминиевых сплавов в промышленной атмосфере.

Ключевые слова: *алюминиевый сплав, алкидное покрытие, ингибирующие пигменты, цеолит, цинка фосфат, электрохимическая импедансная спектроскопия.*

SUMMARY. A complex anticorrosive pigment based on calcium-containing zeolite with precipitated zinc phosphate on its nanoporous surface was investigated. It is found that it effectively slows down the corrosion of aluminum alloy in a solution of synthetic acid rain. The pigment inhibits the underfilm corrosion of the metal near defects of alkyd paint. It can be a promising inhibitory component of paint coatings for the protection of aluminum alloy structures in industrial atmosphere.

Keywords: *aluminium alloy, alkyd coating, inhibiting pigments, zeolite, zinc phosphate, electrochemical impedance spectroscopy.*

1. *Auerbach S. M., Carrado K. A., and Dutta P. K.* Handbook of Zeolite Science and Technology. – New York–Basel: Marcel Dekker, 2003. – 1204 p.
2. *US Patent No: H856.* Cation exchange Y zeolites as corrosion inhibitors / L. Kutik, R. J. Lussier. – Issue date Dec 4, 1990.
3. *Ahmed N. M., Emira H. S., and Selim M. M.* Anticorrosive performance of ion-exchange zeolites in alkyd-based paints // *Pigm. Resin Techn.* – 2011. – **40**, № 2. – P. 91–99.
4. *Buchheit R. G. and Mahajanam S. P. V.* Ion exchange compounds for corrosion inhibiting pigments in organic coatings. ACS Symposium Series. – Oxford University Press, 2007. – **962**. – P. 108–134.
5. *Aluminium alloy corrosion inhibition by chromate-free composition of zinc phosphate and ion-exchanged zeolite / V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, L. M. Bily, V. A. Vynar, and Ya. I. Zin // Surf. Interface Anal.* – 2013. – **45**. – P. 1474–1478.
6. *Вплив поверхнево модифікованих струмопровідних наповнювачів на властивості епоксидних покриттів / В. І. Похмурський, В. К. Піддубний, І. М. Зінь, Б. М. Лавришин, Л. М. Білий, М. П. Волошин // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2005. – **41**, № 4. – С. 53–58.
(*Influence of surface-modified conducting fillers on the properties of epoxy coatings / V. I. Pokhmurs'kyi, V. K. Piddubnyi, I. M. Zin', B. M. Lavryshyn, L. M. Bilyi, M. P. Voloshyn // Materials Science.* – 2005. – **41**, № 4. – P. 495–500.)
7. *Ahmed N. M. and Selim M. M.* Modified properties of Egyptian kaolin-phosphate core-shell pigments in solvent-based paints for protection of cold-rolled steel surfaces // *Pigm. Resin Technol.* – 2010. – **39**, № 1. – P. 15–26.
8. *Transcarpatian Zeolite Plant.* – <http://www.dpzzz.com>
9. *Морачевский Ю. В., Петров Е. М.* Методы анализа рассолов и солей. 2-е изд. – М.-Л.: Химия, 1965. – 403 с.
10. *Simulation of the Degradation of Coupled Stones by Artificial Acid Rain / S. J. Haneef, C. Dickinson, J. B. Johnson, G. E. Thompson, and G. C. Wood // Stud. Conserv.* – 1992. – **37**. – P. 105–112.
11. *Cognard P.* Handbook of Adhesives and Sealants. Vol. 1: Basic Concepts and High Tech Bonding. – Elsevier Ltd., 2005. – **1**. – 511 p.
12. *Bondarenko A. S. and Ragoisha G. A.* EIS Spectrum Analyser, 2008. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>
13. *Inhibition of steel and galvanized steel corrosion by zinc and calcium ions in the presence of phosphate / I. M. Zin, S. B. Lyon, V. I. Pokhmurskii, and M. C. Simmonds // Corr. Eng. Sci. Techn.* – 2004. – **39**. – P. 167–173.

Одержано 14.01.2020