

УДК 620.197

МОДИФІКУВАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ЦЕОЛІТУ КАТІОНАМИ МЕТАЛІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЙОГО ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

С. А. КОРНІЙ¹, І. М. ЗІНЬ^{1,2}, О. П. ХЛОПИК¹, М. Я. ГОЛОВЧУК¹,
М.-О. М. ДАНИЛЯК¹, С. А. ГАЛАЙЧАК¹

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

² Національний університет "Львівська політехніка"

Обґрунтовано вибір катіонів Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} для йонообмінного синтезу комплексних протикорозійних пігментів на основі синтетичного цеоліту. Встановлено ступінь та особливості впливу природи цих катіонів на структуру, морфологію та дисперсність цеоліту, оцінено його йонообмінну ємність. Відпрацьовано методичні підходи для рідкофазної йонообмінної модифікації цеоліту та визначено її оптимальні умови – температуру та тривалість процесу, тип солей металів. Виявлено, що цеоліт, модифікований йонами двовалентних металів, – перспективний базовий матеріал для нових протикорозійних екологічно безпечних пігментів для лакофарбових ґрунтувальних покриттів.

Ключові слова: *цеоліт, двовалентні метали, сорбція, десорбція, протикорозійний екологічно безпечний пігмент.*

The choice of Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} cations for ion exchange synthesis of complex anti-corrosive synthetic zeolite-based pigments is substantiated. The degree and features of the influence of the nature of the mentioned cations on structure, morphology dispersion and the ion-exchange capacity of the zeolite are established. Methodical approaches to liquid-phase ion exchange modification of zeolite are developed. The optimal conditions of zeolite modification – temperature and time exposure of the process and type of metal salts are determined. According to obtained results it is shown that zeolite modified by divalent metal ions is a promising base material for the development of new anti-corrosion environmentally-friendly pigments for paint primers and varnishes.

Keywords: *zeolite, divalent metals, sorption, desorption, anti-corrosion environmentally-friendly pigment.*

Вступ. Перспективними інгібіторами корозії для лакофарбових покриттів є пігменти йонообмінного типу [1–3], які повинні реагувати локально на розвиток підплівкової корозії металу. Електрохімічна реакція розчинення металу є тим тригером, що ініціює їх дію.

Компанія W. R. Grace&Co (США) під торговою маркою ShieldexTM випускає серію протикорозійних пігментів йонообмінного типу на основі силікагелю, які містять катіони Ca^{2+} . Інгібувальний пігмент ShieldexTM здатний виділяти в середовище катіони кальцію, забираючи йони водню та натрію [2]. Ці пігменти розроблено, щоб замінити токсичні інгібітори корозії – хромат цинку, хромат стронцію та свинцевовмісні сполуки. Вони пригнічують корозію через утворення на металі слабorozчинних осадів типу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у місцях катодної активності за умов локального підлужнення корозивного розчину [4]. Однак лише частково імітують механізм захисної дії хромату, а отже, не такі ефективні у гальмуванні корозії

металів, як хроматний пігмент. Тому актуальний пошук рівнозначної заміни цих інгібіторів у ґрунтувальних лакофарбових покриттях на екологічно безпечні.

Цеоліти належать до групи водних алюмосилікатів лужних та лужноземельних металів з тетраедричною структурою і містять до 50 vol.% нанорозмірних пор, зайнятих катіонами натрію, калію, кальцію і магнію та молекулами води [5]. Катіони слабо пов'язані з алюмосилікатною основою цеоліту і їх можна частково або повністю замінити шляхом йонного обміну. Водночас, оскільки цеоліти володіють здатністю до такого обміну та нанопористою структурою, на їх основі можна отримати інгібувальні пігменти для лакофарбових ґрунтувальних покриттів [6–8]. На протипагу токсичним хроматам вони екологічно безпечні. Тому доцільно синтезувати протикорозійні пігменти обміном Na^+ у цеоліті на інші катіони з інгібувальними властивостями.

Для йонообмінної модифікації цеоліту NaA вибрали катіони Ca^{2+} , Zn^{2+} та Mn^{2+} [4]. Розчинні солі цинку – катодні інгібітори корозії сталі внаслідок осадження слабозрозчинного гідроксиду $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [9]. Модифікуючи цеоліт катіонами цинку, можна забезпечити протикорозійний ефект за його використання в лакофарбовому покритті. Діас з колегами [10] вказують на здатність йонів Mn^{2+} в цеоліті обмінюватися на двовалентну мідь Cu^{2+} – похідну від інтерметалічних включень алюмінієвого сплаву, інгібуючи його локальну корозію. Водночас катіони Mn^{2+} можуть синергічно взаємодіяти з іншими йонами, наприклад, під час формування конверсійного цинкфосфатного шару на сталі, поліпшуючи його захисні властивості [11].

Мета дослідження – модифікувати нанопористий цеоліт катіонами Ca^{2+} , Zn^{2+} та Mn^{2+} методом йонного обміну, щоб підвищити його протикорозійну ефективність.

Матеріали та методика випробувань. Для досліджень використовували синтетичний цеоліт NaA хімічної формули $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (54,1 mass% O, 20,98 Si, 14,06 Al, 9,71 Na, 0,65 Fe, 0,3 Cu, 0,19 K) [12], який має значну структурну пористість та високу сорбційну ємність, тому перспективний для модифікування катіонами-інгібіторами корозії.

Подрібнювали цеоліт у планетарному кульовому млині RetschPM 100 впродовж 1 h. Частота обертання розмелювального циліндра 100 rpm. У результаті одержували порошок розмірами 4...5 μm зі збільшеною питомою поверхнею. Для йонообмінної модифікації цеоліту катіонами Ca^{2+} , Zn^{2+} та Mn^{2+} використовували такі солі: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Модифікували одностадійним методом, що охоплював змішування 0,45 M розчину певної солі ($V = 40 \text{ ml}$) з наважкою адсорбенту ($m = 5 \text{ g}$), термостатування, фільтрування та промивання, при 20; 40 та 70°C за періодичного перемішування упродовж 30; 90 та 150 min. Після інтеркаляції реакційну суміш пропускали крізь фільтрувальний папір (“червона стрічка”), промивали 250 ml дистильованої води та висушували у сушильній шафі при 150°C.

Структурні дослідження виконували методом порошку за дифрактограмами зразків, знятими в інтервалі $2\theta = 10\text{...}80^\circ$ приладом ДРОН-4.07М (CuK_α -випромінювання, режим роботи 40 kV та 20 mA, у дискретному режимі з кроком $0,04^\circ$ та часом 4 s у кожній точці, тип сканування $\theta/2\theta$). Всі структурні розрахунки та профільний аналіз здійснювали, використовуючи пакет програм WINCSD [13]. Уточнювали профільні та структурні параметри методом Рітвельда.

Вміст катіонів металів у модифікованих цеолітах фіксували на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350. Їх кількість у розчині після десорбції – методом атомно-абсорбційної спектроскопії (AAS) з допомогою приладу C-115-M1. Характеристичні довжини

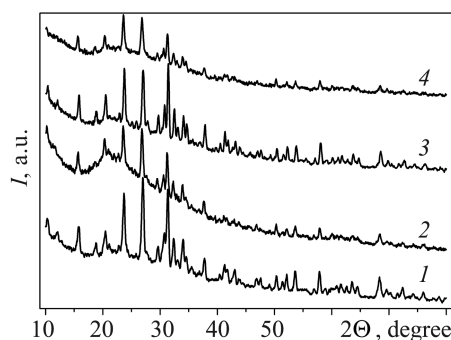
хвиль поглинання світла такі: кальцію – 422,7 nm, цинку – 213,9 nm, мангану – 279,5 nm.

Інгібування корозії алюмінієвого сплаву модифікованими цеолітами досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS). Вимірювали потенціостатом GillAC, насиченим Ag/AgCl та платиновим допоміжним електродами у діапазоні частот змінного струму від 1000 до 0,01 Hz з амплітудою сигналу 10 mV. Робоча площа зразків 1 cm². Корозивним середовищем слугував 0,1% розчин NaCl, до якого додавали 1 g/l кожного виду модифікованих цеолітів, утворюючи суспензію.

Результати та їх обговорення. Виявили (рис. 1), що всі зразки модифікованих цеолітів мають таку ж структуру, як і початковий.

Рис. 1. Рентгенограми вихідного та модифікованих (з хлоридних солей) цеолітів: 1 – вихідний; 2–4 – Ca-, Zn- та Mn-цеоліти.

Fig. 1. Diffractograms of the initial and modified (from chloride salts) zeolites: 1 – unmodified; 2–4 – Ca-, Zn- and Mn-zeolites.



У модифікованих цеолітах перебудови або руйнування кристалічної ґратки не зафіксували, хоча її параметри дещо змінилися. Для Ca-, Zn- та Mn-модифікованих цеолітів розмір її елементарної комірки 24,78 (3), 24,72 (4) та 24,68 Å (5), відповідно, а вихідного зразка – 24,71 Å (2), що добре узгоджується зі зміною ковалентного радіуса металу, на який замінювали (Ca – 1,74, Zn – 1,25 та Mn – 1,17, Na – 1,23 Å). За результатами рентгенівського фазового та структурного аналізів виявили, що всі досліджувані зразки кристалізуються в кубічні просторові групи *Fd-3m* (№ 227) та належить до мінералів з групи цеолітів зі структурою фожазиту (Na₂Al₂Si₄O₁₂·8H₂O).

Морфологія та мікроструктура модифікованих цеолітів незначно відрізняється від вихідної, будова кристалів не чітка, проте структура матеріалу однорідна з розміром частинок до 2...4 μm без включень сторонніх речовин (рис. 2). Вони мають вигляд полікристалів мікронного розміру. У Zn-цеоліті сфероліти містять кристаліти кубічної форми, а у Ca- та Mn-цеолітах – овальної, деякі з яких агломеровані. Зустрічаються агломерати неправильної форми. На електронних фотографіях видно кристали цеоліту, однак, пори через їх малий розмір (менше 1 nm) виявити не вдалося.

Дослідженнями хімічного складу синтезованих зразків цеоліту методом енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу (EDX) встановили, що адсорбованих цеолітом з 0,45 M розчину катіонів Zn²⁺ більше, ніж після йонного обміну катіонів Mn²⁺ та Ca²⁺, в 1,5–1,7 та 2–2,5 рази, відповідно (рис. 3). Згідно з літературними даними [13], атомний радіус цинку менший, ніж марганцю та кальцію. Тому, імовірно, що здатність катіонів до інтеркаляційного осадження в нанопорах цеоліту зростає зі зменшенням їх атомного радіуса (a.p.) у такому порядку: Ca²⁺ (a.p. = 0,197 nm) > Mn²⁺ (0,166 nm) > Zn²⁺ (0,139 nm).

На адсорбцію катіонів цеолітом суттєво впливає температура солевого розчину. Їх осадження на поверхню цеоліту з усіх розчинів солей із підвищенням температури нагріву зростає і досягає максимуму при 70°C. Тривалість осаджен-

ня є визначальною до певного граничного значення (90 min), вище якого кількість адсорбованих йонів у нанопорах цеоліту не зростає. Найчастіше відбувався зворотний йонний обмін, про що свідчить зменшення масової частки адсорбату в цеоліті зі збільшенням часу насичення до 150 min, імовірно, через порушення стану хімічної рівноваги процесу. Ця закономірність типова для всіх розчинів солей, в яких модифікували, та не залежить від температури.

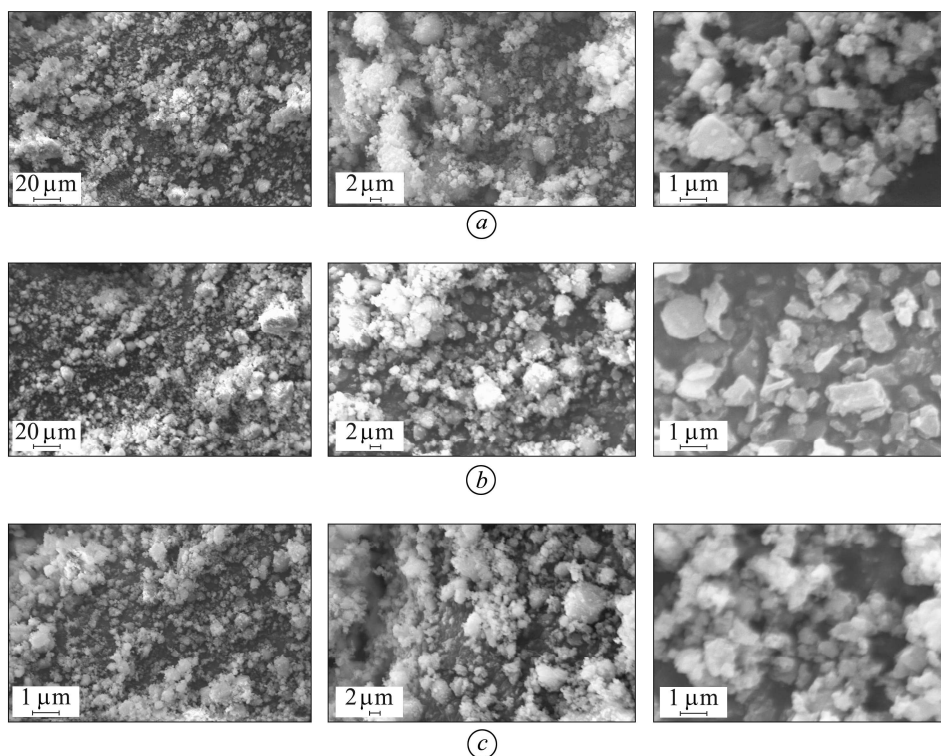


Рис. 2. Морфологія та мікроструктура модифікованих катіонами Ca^{2+} (a), Zn^{2+} (b) та Mn^{2+} (c) цеолітів (з хлоридних солей).

Fig. 2. Morphology and microstructure of modified by Ca^{2+} (a), Zn^{2+} (b) and Mn^{2+} (c) cations zeolites (from chloride salts).

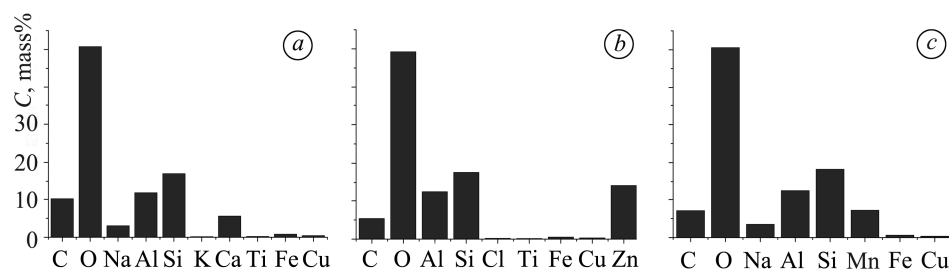


Рис. 3. Елементний склад модифікованих цеолітів. Середовище для насичення: a – CaCl_2 ; b – ZnCl_2 ; c – MnCl_2 (зразки насичували при 70°C упродовж 90 min).

Fig. 3. Elemental composition of modified zeolite samples. Saturation medium: a – CaCl_2 ; b – ZnCl_2 ; c – MnCl_2 (samples were saturated at 70°C for 90 min).

Отже, можна зробити висновок, що алюмосилікатний мінерал здатний до обміну катіонів лужноземельних металів, зокрема, Zn^{2+} , Mn^{2+} та Ca^{2+} . Макси-

мально цеоліт насичується за використання солей, що містять йони цинку, при 70°C та тривалості обміну 90 min.

Для обґрунтування відсоткового вмісту адсорбованих цеолітом катіонів металів використовували методику, яка ґрунтувалась на результатах EDX аналізу. В її основі – такі обрахунки:

– початковий вміст йонів у цеоліті C_1 , mass%;

– кількість йонів металу в наважці цеоліту m_1 , g:

$$m_1 = (m \cdot C_1) / 100 \%, \text{ де } m = 5 \text{ g};$$

– відсоток адсорбованих йонів Me^{2+} з розчину – ω , %:

$$\omega(\text{Ca}) = (m_1 / 0,72) \cdot 100\%;$$

$$\omega(\text{Mn}) = (m_1 / 0,99) \cdot 100\%;$$

$$\omega(\text{Zn}) = (m_1 / 1,17) \cdot 100\%,$$

де 0,72; 0,99 і 1,17 g – початковий вміст йонів Me^{2+} в 40 ml 0,45 M розчину (Ca^{2+} , Mn^{2+} та Zn^{2+} відповідно). Так оцінили коефіцієнт поглинання цеолітом катіонів металів під час рідкофазного йонного обміну (рис. 4).

Отже, можна зробити висновок, що максимально йони Me^{2+} адсорбують з розчину під час його модифікування солями, які містять йони Zn^{2+} . При 20°C адсорбується 38...52% цинку залежно від початкової концентрації його йонів в розчині, при 40°C – 44...57%, при 70°C – 45...62%. У розчинах солей мангану сорбція дещо послаблюється. Максимальну адсорбцію Mn^{2+} (49%) спостерігали при 70°C з розчину сульфатної солі. Найгірші модифікації цеоліту йонами кальцію. При 20°C він адсорбує лише 27...38% йонів Ca^{2+} . Підвищення температури до 70°C практично не впливає на ступінь їх поглинання (41%).

Десорбційні властивості модифікованих цеолітів оцінювали AAS методом, визначали концентрації йонів Ca^{2+} , Zn^{2+} та Mn^{2+} після їх десорбції в кисле середовище (розчин нітратної кислоти з рН 2,5). Для цього використовували зразки цеолітів, модифікованих при 20; 40 та 70°C упродовж 90 min. Десорбцію ж катіонів здійснювали за кімнатної температури впродовж 3,5 h за вмісту модифікованих цеолітів у кислому розчині 4 g/l. Далі, щоб усунути з десорбційних розчинів цеолітну нерозчинну фракцію, їх пропускали через лійку з фільтрувальним папером (див. таблицю).

Концентрація йонів Ca^{2+} , Zn^{2+} та Mn^{2+} після десорбції модифікованих цеолітів ($\mu\text{g/ml}$)

Аніон катіон	Температура, °C								
	20			40			70		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Ca ²⁺	13,3	–	18,3	13,3	–	15,4	24,2	–	32,5
Zn ²⁺	25,4	23,4	21,6	26,4	32,0	24,0	32,6	35,6	30,6
Mn ²⁺	21,7	19,2	25,0	15,8	18,3	24,2	20,0	25,8	29,2

Аналогічно оцінювали десорбцію в кислий розчин йонів Ca^{2+} , Zn^{2+} та Mn^{2+} з вихідного синтетичного цеоліту. Встановили незначний вихід у розчин з немодифікованого зразка йонів Ca^{2+} (менше 2 $\mu\text{g/ml}$) та відсутність у ньому катіонів цинку та марганцю.

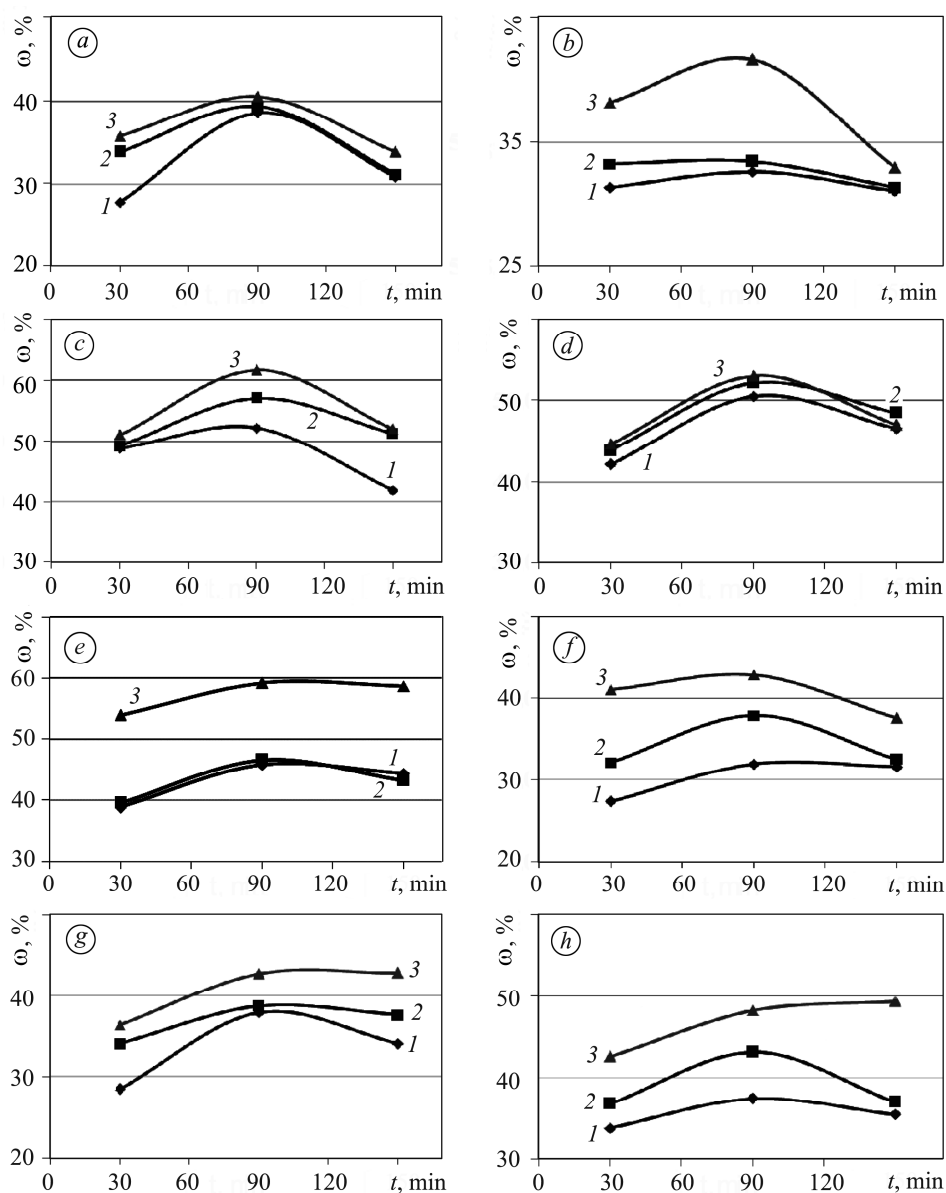


Рис. 4. Криві сорбції катіонів Ca^{2+} з 0,45 М розчину CaCl_2 (a) та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (b); катіонів Zn^{2+} з 0,45 М розчину ZnCl_2 (c); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (d) та ZnSO_4 (e); катіонів Mn^{2+} з 0,45 М розчину MnCl_2 (f), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (g) та MnSO_4 (h) залежно від температури (1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 70°C) та тривалості йонного обміну.

Fig. 4. Sorption curves of Ca^{2+} cations from 0.45 M solution of CaCl_2 (a) and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (b); Zn^{2+} cations from 0.45 M solution of ZnCl_2 (c); $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (d) and ZnSO_4 (e); Mn^{2+} cations from 0.45 M solution of MnCl_2 (f), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (g) and MnSO_4 (h) depending on temperature (1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 70°C) and time of ion exchange.

Оскільки внаслідок модифікації на поверхні цеоліту знаходяться адсорбовані йони Ca^{2+} , Zn^{2+} та Mn^{2+} , то під час контакту цього адсорбенту з розчином нітратної кислоти можлива йонообмінна взаємодія між подвійним електричним шаром цеоліту та йонами середовища. При цьому цеоліт поглинає певну кількість йонів H^+ і одночасно виділяє в розчин еквівалентну кількість йонів Ca^{2+} , Zn^{2+} чи Mn^{2+} . Найбільша кількість йонів металів виділяється з цеолітів, модифікованих

при 70°C. За результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії за цих умов цеоліт максимально насичується катіонами кальцію, мангану та цинку. Порівнюючи катіонообмінну здатність, виявили, що найбільша концентрація йонів Ca^{2+} та Mn^{2+} у кислому розчині з цеоліту, модифікованого нітратами, а йонів Zn^{2+} – з модифікованого сульфатом. Сорбційні та десорбційні властивості йонів зростають у ряду $\text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$, що, ймовірно, пов'язано з їхньою електронною структурою, зокрема, радіусом [14].

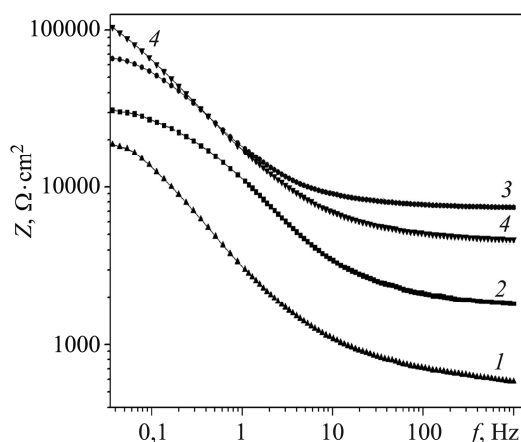
Попередні дослідження інгібування корозії алюмінієвого сплаву модифікованими цеолітами методом EIS виявили значне збільшення модуля імпедансу металу в хлоридвмісному корозивному середовищі проти немодифікованого (рис. 5). Найвищий протикорозійний ефект проявляє цеоліт, модифікований катіонами цинку.

Рис. 5. Частотна залежність модуля імпедансу сплаву Д16Т у суспензіях модифікованих цеолітів:

- 1 – 0,1% NaCl;
- 2 – 0,1% NaCl + Ca^{2+} -цеоліт;
- 3 – 0,1% NaCl + Mn^{2+} -цеоліт;
- 4 – 0,1% NaCl + Zn^{2+} -цеоліт.

Fig. 5. Frequency dependence of the impedance modulus of Д16Т alloy in suspensions of modified zeolites:

- 1 – 0.1% NaCl;
- 2 – 0.1% NaCl + Ca^{2+} -zeolite;
- 3 – 0.1% NaCl + Mn^{2+} -zeolite;
- 4 – 0.1% NaCl + Zn^{2+} -zeolite.



Таким чином, сорбційні та десорбційні властивості цеолітів залежать від умов їхньої модифікації: температурного режиму, типу солей та природи йонообмінного елемента. Зокрема, отримані при 70°C найбільш йонообмінно здатні. Отже, кількість виділених модифікованими цеолітами в корозивний розчин протикорозійних катіонів достатня, щоб забезпечити інгібування корозії металу. Водночас цеоліти, модифіковані йонами двовалентних металів, – перспективні для розроблення нових протикорозійних екологічно безпечних пігментів для лакофарбових ґрунтувальних покриттів на металевих виробках.

ВИСНОВКИ

Опрацьовано методичні підходи для рідкофазного йонного обміну катіонів кальцію, цинку та марганцю на синтетичних цеолітах типу NaA та визначено оптимальні умови інтеркаляції: вибір температури процесу, часу та типу солі металів. Встановлено, що цеоліт NaA має високу йонообмінну здатність до катіонів Zn^{2+} , Mn^{2+} та Ca^{2+} . Він максимально насичується за використання солей, що містять йони цинку, при 70°C та тривалості процесу 90 min. На основі EDX-аналізу, електронно-мікроскопічних та рентгеноструктурних досліджень модифікованих цеолітів встановлено ступінь та особливості впливу природи вибраних катіонів на структуру, морфологію та дисперсність цеоліту, оцінено його йонообмінну здатність у водному розчині. Зокрема, модифіковані цеоліти, отримані при 70°C, мають найбільшу йонообмінну здатність. Імпедансні дослідження виявили збільшення корозійної тривкості алюмінієвого сплаву за присутності у хлоридвмісному середовищі суспензій йономодифікованих цеолітів. Найвищий протикорозійний ефект встановлено для Zn^{2+} -цеоліту.

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в межах проєкту № 2020.02/0063 “Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів”.

1. *Buchheit R. G. and Mahajanam S. P. V.* Chapter 8. Ion Exchange Compounds for Corrosion Inhibiting Pigments in Organic Coatings // *New Developments in Coatings Technology.* ACS Symposium Series 962. – American Chemical Society: Washington, DC, 2007. – P. 108–134.
2. *Ion-exchange pigments in primer paints for anticorrosive protection of steel in atmospheric service: Cation-exchange pigments / N. Granizo, J.M. Vega, D. de la Fuente, J. Simancas, M. Morcillo // Prog. Org. Coat. – 2012. – 75. – P. 147–161.*
3. *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, and M. P. Voloshyn // Materials Science. – 2005. – 41, № 4. – P. 495–500.*)
4. *Kent D. J., Fletcher T., and Wings N.* Advanced silica gel products for gloss reduction and corrosion // *Polym. Paint Col. J. – 2004. – 194. – P. 4482.*
5. *Auerbach S. M., Carrado K. A., and Dutta P. K.* Handbook of Zeolite Science and Technology. – Marcel Dekker, New York: Basel, 2003. – 1204 p.
6. *Deyá C., Romagnoli R., and del Amo B.* A new pigment for smart anticorrosive coatings // *J. Coat. Technol. Res. – 2007. – 4, № 2. – P. 167–175.*
7. *Захисні властивості алкідного покриття, інгібованого комплексним цеолітфосфатним пігментом / І. М. Зінь, С. А. Корній, А. Р. Киця, Л. М. Білий, М.-О. М. Даниляк, П. Я. Лютий // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – 56, № 2. – С. 135–140.*
(*Protective properties of alkyd coatings inhibited by complex zeolite-phosphate pigment / I. M. Zin, S. A. Kornii, A. R. Kytsya, L. M. Bilyi, M.-O. M. Danylyak, and P. Ya. Lyutui // Materials Science. – 2020. – 56, № 2. – P. 284–289.*)
8. *Duriagina Z. A., Tepla T. L., and Kulyk V. V.* Evaluation of differences between Fe₃O₄ micro- and nanoparticles properties // *Acta Phys. Pol. A. – 2018. – 133, № 4. – P. 869–872.*
9. *Islam Md. S. and Sakairi M.* Effects of Zn²⁺ concentration on the corrosion of mild steel in NaCl aqueous solutions // *J. Electrochem. Soc. – 2019. – 166, № 2. – P. C83–C90.*
10. *The role of Ce(III)-enriched zeolites on the corrosion protection of AA2024-T3 / S. A. S. Dias, A. Marques, S. V. Lamaka, A. Simões, T. C. Diamantino, and M. G. S. Ferreira // Electrochim. Acta. – 2013. – 112. – P. 549–556.*
11. *Rezaee N., Attar M. M., and Ramezanzadeh B.* Studying corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing Mn²⁺ on mild steel // *Surf. Coat. Tech. – 2013. – 236. – P. 361–367.*
12. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 782 с.
13. *Akselrud L. and Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr. – 2014. – 47, № 2. – P. 47.*
14. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Альянс, 2007. – 448 с.

Одержано 21.10.2020