

УДК 620.194.3

## ПОРІВНЯННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СИНТЕТИЧНОГО ЦЕОЛІТУ І ФОСФАТІВ ДОВОАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

С. А. ГАЛАЙЧАК, Б. М. ДАЦКО, М. Я. ГОЛОВЧУК, А. І. ДЯЧУК

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

Механохімічним синтезом отримано екологічно безпечні пігменти на основі синтетичного цеоліту і монофосфатів цинку, кальцію і марганцю. Встановлено оптимальні умови їх диспергування. Методами електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу визначено морфологію поверхні та елементний склад одержаного пігменту, який свідчить про інтеркаляцію фосфору і відповідних металів у структуру цеоліту. Десорбція фосфат-аніонів у 0,1% NaCl зростає у ряду Na-A/Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Na-A/Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Na-A/Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, максимум їх концентрації для всіх композицій виявлено після 48 h експозиції. Концентрація десорбованих фосфат-аніонів у досліджуваному середовищі за механохімічного синтезу у ~ 2 рази більша, ніж у йонно-обмінному. Виявлено ефективність пігменту на основі монофосфату цинку і цеоліту у складі лакофарбових покриттів.

**Ключові слова:** *синтетичний цеоліт, фосфат, модифікація, механохімічний синтез, сорбція, алюмінієвий сплав, сталь.*

Ecologically safe pigments based on synthetic zeolite and monophosphates of zinc, calcium and manganese were obtained by mechanochemical synthesis. The optimal conditions for their dispersion were established: 200 rpm for 60 min. Using the method of electron microscopy and energy dispersive analysis, the surface morphology and elemental composition of the obtained pigment were determined, which indicated the intercalation of phosphorus and relevant metals into the zeolite structure. The desorption of phosphate anions in 0.1% NaCl increases in the series Na-A/Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Na-A/Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Na-A/Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, the maximum concentration for all compositions is found after 48 h exposure. The concentration of desorbed phosphate anions in the studied medium during mechanochemical synthesis is ~ 2 times higher than in ion exchange. The obtained results indicate the effectiveness of the mechanochemically obtained pigment based on zinc monophosphate and zeolite as part of paint coatings for the protection of structures made of aluminum alloys.

**Keywords:** *synthetic zeolite, phosphate, modification, mechanochemical synthesis, sorption, aluminum alloy, steel.*

**Вступ.** Металеві конструкції з алюмінієвих сплавів схильні до корозії в атмосферних умовах [1–4]. Один з найпоширеніших методів їх захисту – нанесення лакофарбових покриттів, які містять інгібувальні пігменти [5, 6]. Тому пошук екологічно безпечних вискоєфективних інгібіторів корозії у складі пігментів лакофарбових покриттів – актуальне завдання сьогодення [7–9]. Найчастіше в епоксидних, поліефірних, алкідних та інших ґрунтувальних покриттях як інгібітор застосовують фосфат цинку [10–12]. Лакофарбове ґрунтувальне покриття на сталі, інгібоване ним, функціонує так. Коли корозивне середовище досягає поверхні металу, фосфат цинку, диспергований у покритті, гідролізується з утворенням гідроксиду цинку та вторинних фосфатів, які формують захисну плівку основного фосфату заліза (III) на катодних та анодних ділянках сталі [13]. Він також може взаємодіяти з карбоксильною та гідроксильною групами лакофарбового в'язучого, вна-

лідок чого виникає стійка захисна плівка комплексних сполук, яка уповільнює підплівкову корозію металу [14]. Цинкфосфатний пігмент може слугувати бар'єром, гальмуючи дифузію електроліту до поверхні металу [15]. Його антикорозійна дія залежить від гранулометричного складу. Диспергування поліпшує антикорозійні властивості фосфату як пігменту [13], однак він недостатньо захищає метали і сплави від підплівкової корозії [16]. Тому сьогодні активно досліджують синергетичний ефект комбінацій інгібіторів для ефективнішого захисту від неї. Для цього пропонують використовувати нано- та мікроносій, який володіє низькою енергією зв'язку інгібітор–матриця та може бути контрольований для вивільнення інгібіторів лише за необхідності. Тут перспективні цеоліти [17], які володіють високою йонно-обмінною та сорбційною здатністю, через що їх структуру можна наповнювати різними інгібіторами, які проявлятимуть синергетичний ефект, особливо на початку корозії.

Нижче досліджено сорбційну здатність синтетичного цеоліту типу Na-A, модифікованого фосфатами кальцію, цинку та марганцю механохімічним синтезом у 0,1%-му розчині NaCl.

**Методи досліджень.** Випробовували синтетичний цеоліт типу Na-A-Na<sub>2</sub>Ox × Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, який модифікували монофосфатами цинку, кальцію і марганцю методом механохімічного синтезу у планетарному кульовому млині Retsch PM 100. Тривалість розмелу 60 та 120 min, частота обертання циліндра 200 rpm, маса суміші 10 g. Масове співвідношення цеоліту і монофосфату металу 1:1. Йонно-обмінний синтез виконували в 0,45 М розчині Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при 70°C упродовж 90 min. Порівнювали десорбцію катіонів цинку і фосфат-аніонів за різних умов синтезу (механохімічного, йонно-обмінного та після змішування цеоліту і монофосфату цинку у 0,1%-му NaCl). Елементний склад модифікованих цеолітів визначали з допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP та енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350. Їх сорбційні властивості вивчали за динамічних умов при кімнатній температурі. Для цього 1 g/l композиційних пігментів додавали у 0,1% NaCl. Отриману суспензію перемішували за швидкості 600 rpm упродовж 3; 24; 48 і 168 h. Додатково досліджували сорбцію фосфатів цеолітами за присутності в корозивному розчині зразків алюмінієвого сплаву Д16Т або сталі 09Г2С за тих самих умов. Після десорбції пробу фільтрували і фотокolorиметром AP-120 визначали концентрацію фосфат-аніонів, вимірюючи оптичну густину розчину фосфор-ванадій-молібденового комплексу за довжини хвилі λ = 460 nm [18] та цинку за його реакцією з сульфарсазеном [19] при λ = 490 nm у кюветах з товщиною поглинального світлошару 50 mm відносно контрольної проби.

**Результати та їх обговорення.** Енергодисперсійний аналіз цеолітів, модифікованих фосфатами металів упродовж 60 та 120 min, свідчить про присутність у їх структурі фосфору, кальцію, цинку і марганцю (див. таблицю). Виявили, що зі збільшенням часу диспергування від 60 до 120 min вміст кальцію незначно зростає від ~ 8,82 до 8,88 mass%, а цинку та мангану знижується від ~ 10,32 до 9,92 mass% та від ~ 13,87 до 12,15 mass%, відповідно. Аналогічно змінюється і кількість фосфору. Тому найоптимальніший час диспергування 60 min, коли кількість інтеркальованих елементів максимальна, за винятком кальцію.

Результати досліджень фотокolorиметричним методом сорбційних характеристик модифікованих цеолітів засвідчили, що концентрація вилучених фосфатів у 0,1%-му NaCl зростає у ряду Na-A/Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–Na-A/Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–Na-A/Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Максимальна досягається впродовж 48 h, а далі збільшується незначно (рис. 1).

Це, найімовірніше, пов'язано з утворенням плівок фосфатів різного хімічного складу з неоднаковим добутком розчинності ( $K_{sp}$ ): Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $K_{sp} = 9,1 \cdot 10^{-33}$ ), Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $K_{sp} = 2,0 \cdot 10^{-29}$ ), Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $K_{sp} = 1,0 \cdot 10^{-25}$ ), тому найшвидше формувати-

**Результати EDX-аналізу модифікованих солями  
Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> цеолітів**

Елемент	Хімічний склад, mass%						
	Na-A	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Mn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
	min						
	120	60	120	60	120	60	120
O	54,10	55,47	56,05	51,19	50,58	51,15	50,93
Na	9,90	4,89	4,65	6,9	6,86	4,1	5,1
Al	14,36	6,64	6,21	7,59	8,59	6,68	7,31
Si	20,98	10,66	10,61	11,56	12,13	9,66	11,78
Ca	–	8,82	8,88	–	–	–	–
Mg	–	0,84	0,79	–	–	–	–
P	–	12,48	12,2	12,1	11,57	14,36	12,51
Zn	–	–	–	10,32	9,92	–	–
Mn	–	–	–	–	–	13,87	12,15
Fe	0,65	0,2	0,61	0,34	0,35	0,18	0,22

меться плівка фосфату цинку і десорбція аніонів ускладнюватиметься. Цеоліти, модифіковані монофосфатом цинку, як пігменти матимуть переваги порівняно з Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, тобто сприятимуть формуванню захисної плівки, яка послабить або унеможливить підплівкову корозію, та забезпечуватимуть пролонгованість дії.

Виявили, що цеоліт Na-A/Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> є найефективнішим, тому під час моделювання реальних умов досліджували десорбцію фосфат-аніонів у 0,1%-му розчині NaCl із цього пігменту, але за різних умов синтезу, занурюючи у середовище зразки з алюмінієвого сплаву Д16Т і вуглецевої сталі 09Г2С.

Під час занурення сплаву Д16Т у суспензію цеоліту формується подвійний електричний шар. У середовищі із ґратки цеоліту десорбують катіони цинку і аніони фосфату (рис. 2а, б), рН середовища, його провідність, а також концентрація фосфат-аніонів зростають у порядку: змішування–механохімічний синтез–йонно-обмінний синтез. Концентрація десорбованих катіонів цинку менша, ніж фосфатів. Однак тенденція збільшення вмісту цинку та фосфатів зберігається для всіх методів синтезу і впродовж 3; 24 і 48 h. Після 48 h експозиції кількість цинку зменшується. Оскільки концентрація фосфатів набагато більша, ніж катіонів цинку, то поверхня сплаву Д16Т набуває негативного заряду. Щоб його компенсувати фосфати, очевидно, взаємодіють як з катіонами цинку, так і алюмінію, утворюючи захисну плівку фосфатів цинку і алюмінію.

Аналогічно досліджували сталь 09Г2С. Спостерігали таку ж тенденцію десорбції фосфатів: найбільшу – для змішування і найменшу – для йонно-обмінного синтезу цеолітів. Однак з тривалістю експозиції концентрація фосфатів зменшується для всіх методів синтезу: за йонно-обмінного – від ~ 96 до ~ 8%, за меха-

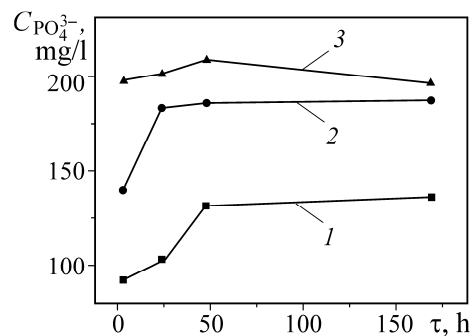


Рис. 1. Залежність концентрації десорбованих фосфатів із модифікованих цеолітів від часу експозиції: 1 – Na-A/Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 2 – Na-A/Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 3 – Na-A/Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> у 0,1% NaCl.

Fig. 1. Dependence of the concentration of phosphates desorbed of modified zeolites on exposure time: 1 – Na-A/Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 2 – Na-A/Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 3 – Na-A/Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 0.1% NaCl.

нохімічного – від ~ 42 до ~ 13%, під час змішування – від ~ 45 до ~ 26%, а катіонів цинку через 3 h десорбції становить ~ 5 mg/l і зростає, досягаючи максимуму через 48 h. Порівняно зі сплавом Д16Т збільшується провідність і рН середовища та зменшується концентрація аніонів. Це зумовлено, імовірно, електрохімічними характеристиками їх поверхонь (стандартний електродний потенціал алюмінію негативніший у ~ 3,8 рази, ніж феруму) і різним добутками розчинності фосфатів заліза і цинку ( $K_{sp}(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,0 \cdot 10^{-30} < K_{sp}(\text{AlPO}_4) = 9,83 \cdot 10^{-10}$ ). Виявили переваги механохімічного методу для модифікації фосфатами, оскільки їх концентрація в ~ 3,5 рази (для сплаву Д16Т) та в ~ 1,1 рази (для сталі 09Г2С) більша на початку експозиції, а з подальшою витримкою зростає: у ~ 5,9 рази для сплаву і ~ 4,5 разів для сталі.

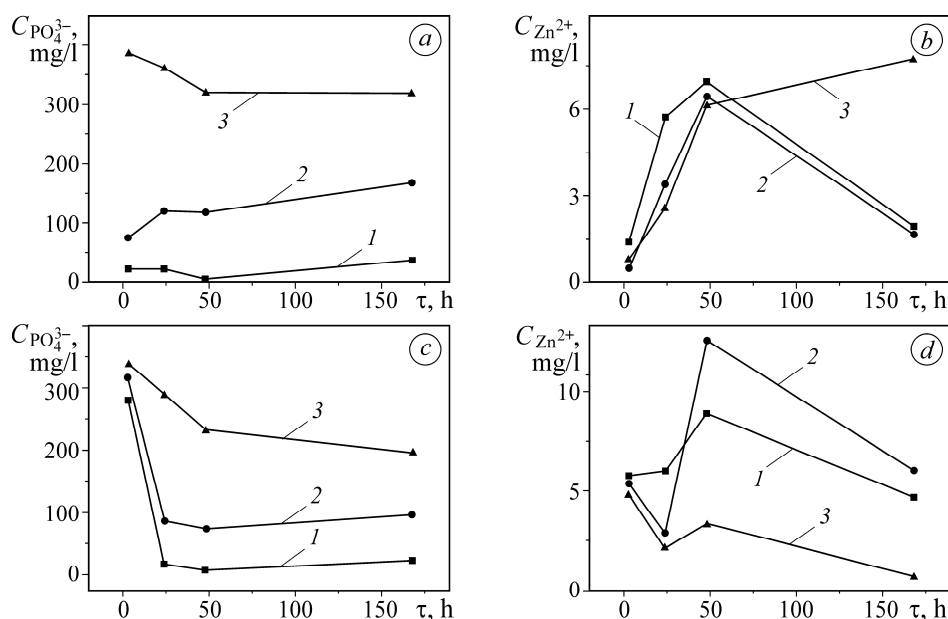


Рис. 2. Залежність концентрацій іонів фосфату і цинку під час витримки сплаву Д16Т (а, б) і сталі 09Г2С (с, д) у суспензії  $\text{Na-A/Zn(H}_2\text{PO}_4)_2$  від часу експозиції: 1 – йонно-обмінний синтез; 2 – механохімічний; 3 – змішування.

Fig. 2. Dependence of the concentration of phosphate and zinc ions during exposure of D16T alloy (a, b) and 09G2C steel (c, d) to  $\text{Na-A/Zn(H}_2\text{PO}_4)_2$  suspension on exposure time: 1 – ion exchange synthesis; 2 – mechanochemical; 3 – mixing.

Таким чином, цеоліти, модифіковані монофосфатами двовалентних металів – перспективні пігменти у складі композицій лакофарбових покривів для інгібування корозійних процесів на деталях із алюмінієвих сплавів та вуглецевої сталі. Найефективнішою є композиція  $\text{Na-A/Zn(H}_2\text{PO}_4)_2$ .

### ВИСНОВКИ

Механохімічним методом синтезовано пігменти на основі синтетичного цеоліту і монофосфатів цинку, кальцію і марганцю. Встановлено, що катіони металів і фосфор добре інтеркалюються в структуру цеоліту. Час 60 min є оптимальним для диспергування у кульовому млині. Сорбційні властивості фосфат-аніонів зростають у ряду  $\text{Na-A/Zn(H}_2\text{PO}_4)_2$ – $\text{Na-A/Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$ – $\text{Na-A/Mn(H}_2\text{PO}_4)_2$ , що зумовлено природою, енергією зв'язку адсорбувальних частинок (катіонів металів і аніонів фосфатів) з адсорбційним центром (цеолітом) і наявністю плівки, які можуть блокувати десорбцію ( $K_{sp}(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) = 9,1 \cdot 10^{-33}$ ,  $K_{sp}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$ ,  $K_{sp}(\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2) = 1,0 \cdot 10^{-25}$ ). Поліпшені йонно-обмінні та сорбційні властивості підтверджує EDX-аналіз та результати фотокolorиметрії.

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

1. *Atmospheric corrosion* / C. Leygraf, I. Wallinder, J. Tidblad, and T. Graedel. – Canada: John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2016. – 398 p.
2. *Investigation of the initial stage of selective dissolution of zinc-aluminum alloys in chloride-containing media* / V. I. Pokhmurs'kyi, M. S. Khoma, V. I. Kopylets', S. A. Kornii // *Materials Science*. – 2003. – **39**, № 3. – P. 394–399. <https://doi.org/10.1023/B:MASC.0000010745.55466.f7>.
3. *Effect of coastal atmospheric corrosion on fatigue properties of 2024-T4 aluminum alloy structures* / S. Zhang, T. Zhang, Y. He, Y. Feng, X. Du, B. Ma, and T. Zhang // *J. of Alloys and Comp.* – 2019. – **802**. – P. 511–521. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.235>.
4. *Influence of a phosphate–nitrate composition on the corrosion of mechanically activated aluminum alloy* / S. A. Kornii, I. M. Zin, O. P. Khlopyk, M. B. Tymus, and M. Y. Holovchuk // *Materials Science*. – 2021. – **57**, № 2. – P. 284–290. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00543-0>.
5. *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. Danylyak, and P. Y. Lyutyi // *Materials Science*. – 2020. – **56**, № 2. – P. 284–289. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00427-9>.
6. *Lyon S. B., Bingham R., and Mills D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: what we know and what we would like to know* // *Prog. Org. Coat.* – 2017. – **102**. – P. 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>.
7. *Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys* / M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison, and J. Waldrop // *Surf. and Coat. Techn.* – 2001. – **140**, № 1. – P. 58–66. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01099-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01099-4).
8. *Sinko J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings* // *Progress in organic coatings*. – 2001. – **42**. – P. 267–282. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00202-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00202-8).
9. *Chromate replacement: what does the future hold?* / O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis // *NPJ Mat. Degradation*. – 2018. – **2**, № 1. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0034-5>.
10. *The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating* / Y. Hao, F. Liu, E. Han, S. Anjum, and G. Xu // *Corr. Sci.* – 2013. – **69**. – P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.025>.
11. *The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel* / Y. Shao, C. Jia, G. Meng, T. Zhang, and F. Wang // *Corr. Sci.* – 2009. – **51**. – P. 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.015>.
12. *Attar M. M. Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy* // *Electrochim. Acta*. – 2005. – **50**, № 24. – P. 4645–4648. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.015>.
13. *Pigments, inorganic*. *ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* / H. Völz, J. Kischke-witz, P. Woditsch, A. Westerhaus, W. Griebler, M. Liedekerke, and H. Gaedcke. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – P. 105. [https://doi.org/10.1002/14356007.a20\\_243.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a20_243.pub2).
14. *Effect of zinc phosphate on the corrosion behavior of waterborne acrylic coating/metal interface* / H. Wan, D. Song, X. Li, D. Zhang, J. Gao, and C. Du // *Materials*. – 2017. – **10**, № 6. – P. 654. <https://doi.org/10.3390/ma10060654>.
15. *The role of zinc phosphate pigment in the anticorrosion properties of bisphenol a diglycidyl ether-polyaminoamide coating for aluminum alloy AA2024-T3* / O. Dagdag, A. Harfi, L. Gana, Z. Hlimi, H. Erramli, O. Hamed, and S. Jodeh // *J. of Bio-and Tribo-Corr.* – 2019. – **5**, № 1. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s40735-018-0200-x>.
16. *Corrosion protection of aluminum alloys by inhibiting pigments alloy* / V. Pokhmurs'kyi, L. Kwiatkowski, I. Zin, S. Lyon, L. Bilyi, and M. Ratushna // *Materials Science*. – 2006. – **42**, № 5. – P. 573–578. <https://doi.org/10.1007/s11003-006-0118-1>.
17. *Deya C., Romagnoli R., and Del Amo B. A new pigment for smart anticorrosive coatings* // *J. of Coat. Techn. and Res.* – 2007. – **4**, № 2. – P. 167–175. <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9021-4>.
18. *Сніжко С. І. Оцінка та прогнозування якості природних вод*. – К.: Ніка-центр, 2001. – 264 с.
19. *ДСТУ 8056:2015. Реактиви та особливо чисті речовини. Методи готування розчинів індикаторів*. [Чинний від 2015-06-22]. – К.: Держспоживстандарт України, 2016. – 33 с.

Одержано 29.03.2022