

Левко БЛИЙ¹, Ярослав ЗІНЬ¹, Андрій КИЦЯ²

ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЇ ІОНООБМІННИХ ПІГМЕНТІВ НА АЛЮМІНІЄВОМУ СПЛАВІ

¹*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: zin@ipm.lviv.ua*

²*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79053*

Levko BILY, Yaroslav ZIN, Andriy KYTSYA

ANTICORROSION PROPERTIES OF ION EXCHANGE PIGMENTS COMPOSITION ON ALUMINIUM ALLOY

¹*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: zin@ipm.lviv.ua*

²*Department of Physics and Chemistry of Fossil Fuels
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine
3a, Naukova Str., Lviv, 79053, Ukraine*

ABSTRACT

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 addition to Zn-zeolite of polystyrene-divinylbenzene resin, containing phosphate anions, increases its protective effect due to 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.

KEY WORDS: *modification, aluminium alloy, Zn-zeolite, inhibiting pigment, electrochemical impedance spectroscopy, zinc cations.*

ВСТУП

Інгібувальні пігменти відіграють важливу роль у забезпеченні довговічності лакофарбових покривів, що застосовуються для захисту металів від атмосферної корозії. Вони, насамперед, важливі для ґрунтувальних покривів 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. Впродовж останніх десятиліть активно ведуть пошук повноцінної заміни в аспекті інгібуючої здатності хромат-, свинець-вмісних пігментів. Позаяк у запропонованих альтернативних варіантах зменшена шкідливість не узгоджується з еквівалентною протикорозійною ефективністю. Тому продовження пошуку в цьому напрямі залишається вкрай актуальним. 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 порожнечу, 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 замінюватися шляхом іонного обміну без руйнування цеолітного каркасу. Здатність цеолітів до іонного обміну уможливило одержання на їх основі інгібрувальних пігментів для лакофарбових ґрунтувальних покривів [6]. Однак на відміну від пігментів Shieldex алюмосилікатна основа цеолітів не розчиняється, залишається в об'ємі покриву, 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 слабкокислом 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 корозійотривкої 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 інгібрування 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, хімічний склад і фізичні характеристики якого наведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1. Хімічний склад цеоліту

Table 1. Zeolite chemical composition

Хімічний склад цеоліту, мас.%									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O + Na ₂ O	F	Cu
71,5	13,1	0,9	0,2	2,1	1,07	0,033	5,03	0,025	0,02

Таблиця 2. Фізичні характеристики цеоліту

Table 2. Physical characteristics zeolite

Густина, kg/m ³	Питома поверхня, м ² /kg	Пористість, %	Іонообмінна ємність, mg·eqv./g	Термостійкість, °C	Вміст основної речовини, %
2,37	50-65	44	1,5	700	70

Природну цеолітну сировину диспергували в планетарному кульовому млині РМ 100 (Retsch) упродовж 2 год. З подрібненого цеоліту відібрали фракцію 0,02...0,03 мм і промивали дистильованою водою з подальшою декантацією та фільтруванням. Диспергований цеоліт сушили впродовж 12 год при 20°C. Модифікували цеоліт методом іонного обміну в розчинах СаCl₂ 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 модифікованих Zn- та Са-цеолітів рентгеноспектральних досліджень наведені в табл. 3, а їх електронно-мікроскопічні зображення подані на рис. 1.

Аналогічним методом отримували фосфатовмісну іонообмінну смолу. Модифікували аніоніт АВ-17-8 у 1 М розчині Na₃PO₄. Перед застосуванням у композиціях гранули PO₄-моди-

фікованого аніоніту подрібнювали в млині РМ 100. Вміст фосфору в аніоніті за результатами мікроаналізу становив 2,5 мас. %.

Таблиця 3. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу природного та модифікованих цеолітів, мас. %

Table 3. EDS analysis data of natural Zn-modified and Ca-modified zeolites, mass %

Елемент	Природний цеоліт	Zn-цеоліт	Ca-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

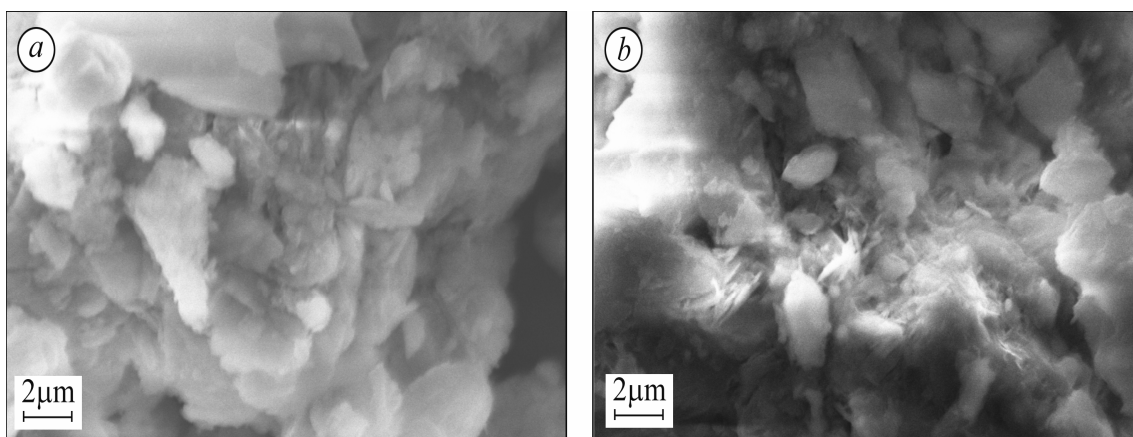


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення модифікованих Zn- (a) та Ca-цеолітів (b).

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 – слабкислому дощі з $\text{pH} \sim 4,5$ (3,18 мг/л сульфатної кислоти + 4,62 мг/л амонію сульфату + 3,20 мг/л натрію сульфату + 1,58 мг/л нітратної кислоти + 2,13 мг/л натрію нітрату + 8,48 мг/л натрію хлориду). Концентрація інгібувальних додатків у суспензіях становила 1 г/л, а співвідношення між модифікованими цеолітом та аніонітом – 1:1. В одержані суспензії на основі слабкислого дощу опускали зразки алюмінієвого сплаву Д16Т з площею робочої ділянки 1 см^2 і знімали їх потенціодинамічні поляризаційні залежності. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с. Електрохімічні імпедансні спектри цих же зразків у суспензіях цеолітних пігментів і їх композицій одержували за потенціалу вільної корозії сплаву в діапазоні частот змінного струму від 0,01 Гц до 1,0 кГц. Амплітуда накладеного сигналу становила ± 30 мВ. 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 ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії встановлено (рис. 2), що у суспензіях іономодифікованих цеолітів корозійна тривкість алюмінієвого сплаву Д16Т суттєво зростає порівняно з слабокислим дощовим розчином. Полярizaційний опір R_p сплаву в суспензії Са-цеоліту зростає приблизно в 1,5 рази, Zn-цеоліту – в 3,0 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 слабокислого корозивного середовища H^+ , Na^+ та NH_4^+ . Іони водню 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 деполяризації. Формування корозійнотривкої плівки на поверхні сплаву в суспензіях модифікованого цеоліту підтверджується збільшенням залежності модуля імпедансу зразків від частоти прикладеного струму (рис. 2, криві 2 і 3).

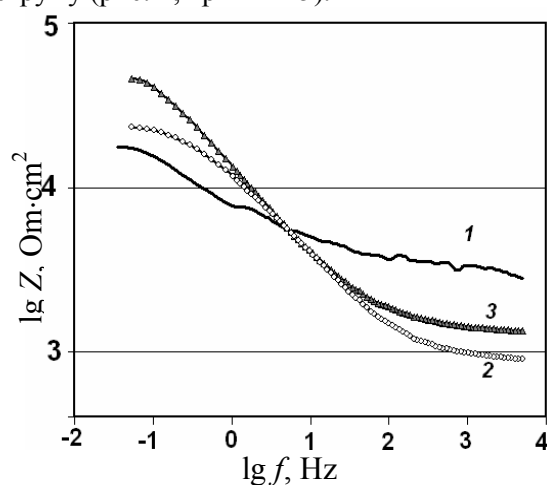


Рис. 2. Імпедансні залежності алюмінієвого сплаву після 3 год витримування у:
1 – слабокислому дощі; 2 – суспензії Са-цеоліту;
3 – суспензії Zn-цеоліту.

Fig. 2. Impedance dependencies of aluminum alloy after 3 hours exposure in: 1 – acid rain; 2 – suspension of Ca-zeolite; 3 – suspension of Zn-zeolite.

Введення у суспензію Zn-цеоліту + аніоніту- PO_4 суттєво підвищує інгібування корозії алюмінієвого сплаву (рис. 3, крива 4). На це вказує зростання R_p алюмінієвого сплаву приблизно в 6,3 рази. Тут є можливим формування на поверхні металу корозійнотривкої цинк-фосфатної плівки – продукту взаємодії катіонів Zn^{2+} та аніонів PO_4^{3-} , які вивільняються з Zn-цеоліту та модифікованої полістиролдивінілбензоліної смоли АВ-17-8 завдяки обміну з іонами середовища. Однак додавання фосфатовмісного аніоніту до суспензії Са-цеоліту практично не збільшує опору поляризації алюмінієвого сплаву. Ймовірно, у склад кальцію фосфату, який у цьому випадку осаджується на поверхні металу, може входити водень у вигляді кислого фосфат-аніону, що збільшує його розчинність і погіршує захисні властивості.

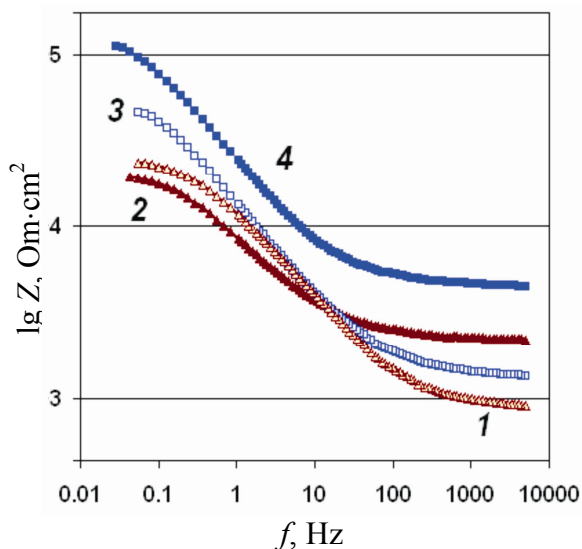


Рис. 3. Імпедансні залежності алюмінієвого сплаву після 3 год витримування у: 1 – суспензії Са-цеоліту; 2 – суспензії Са-цеоліту та аніоніту- PO_4 ; 3 – суспензії Zn-цеоліту; 4 – суспензії Zn-цеоліту та аніоніту- PO_4 .

Fig. 3. Impedance dependencies of aluminum alloy after 3 hours exposure in: 1 – suspension of Ca-zeolite; 2 – suspension of Ca-zeolite and anionite- PO_4 ; 3 – suspension of Zn-zeolite; 4 – suspension of Zn-zeolite and anionite- PO_4 .

На основі аналізу результатів потенціодинамічних поляризаційних досліджень алюмінієвого сплаву Д16Т у суспензіях модифікованих цеолітів (рис. 4) можна зробити висновок, що Са-цеоліт і 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.

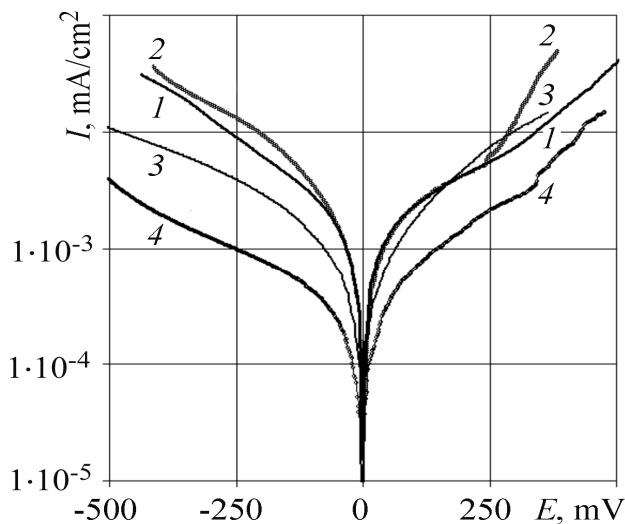


Рис. 4. Потенціодинамічні поляризаційні залежності алюмінієвого сплаву після 3 год витримування у: 1 – суспензії Са-цеоліту; 2 – суспензії Са-цеоліту та аніоніту- PO_4 ; 3 – суспензії Zn-цеоліту; 4 – суспензії Zn-цеоліту та аніоніту- PO_4 .

Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of aluminum alloy after 3 hours exposure in: 1 – suspension of Ca-zeolite; 2 – suspension of Ca-zeolite and anionite- PO_4 ; 3 – suspension of Zn-zeolite; 4 – a suspension of Zn-zeolite and anionite- PO_4 .

Експериментальні значення густини струму корозії, одержані графічною екстраполяцією тафельських ділянок поляризаційних кривих, найнижчі у зразків сплаву, експонованих у суспензії Zn-цеоліту та фосфатовмісної смоли, і становили приблизно $1,5 \cdot 10^{-4}$ mA/cm^2 . За відсутності в суспензії фосфатного компонента густина струму корозії алюмінієвого сплаву в 4 рази вища.

ВИСНОВКИ

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

ЛІТЕРАТУРА

1. Fletcher T. Ion-exchanged silica anticorrosive pigments: A review and recent developments // *J. CoatingsTech.* – 2013. – October. – P. 28–39.
2. 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 Pokhmurskii 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., Калинин 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. Pokhmurskii, I. M. Zin, L. M. Bily et al. // *Surface and Interface Analysis.* – 2013. – **45**. – P. 1474–1478.