

І. М. Зінь, Л. М. Білий, М. П. Волошин, Я. І. Зінь

ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНОГО ЦЕОЛІТУ В АНТИКОРОЗІЙНИХ ЛАКОФАРБОВИХ ПОКРИТТЯХ

Здійснено модифікацію природного цеоліту катіонами цинку та кальцію методом іонного обміну у водних розчинах їх солей. Основою для модифікації слугував цеоліт клиноптилолітового типу. Вивчали інгібування корозії алюмінієвого сплаву Д16Т суспензіями природного та іонно модифікованих цеолітів. У середовищі слабкокислого дощу досліджували захисні властивості поліуретанових покриттів на алюмінієвому сплаві Д16Т, які містили модифіковані цеоліти. Виявлено синергізм захисної дії композиції цинку фосфату та Са - вмісного цеоліту, що пояснюється формуванням комплексної фосфатної плівки на поверхні алюмінієвого сплаву Д16Т в інгібованому корозивному середовищі. Додавання цієї інгібувальної композиції до поліуретанових покриттів у 10-12 разів підвищує їх захисні властивості в порівнянні з відомими.

Стан проблеми. Цеоліти є перспективними мінералами, яким належить широке практичне застосування в антикорозійному захисті металоконструкцій [1,2]. Ці мінерали відносяться 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. Катіони та молекули води слабо зв'язані з каркасом і можуть частково або повністю заміщуватися шляхом іонного обміну без руйнування цеолітного каркасу. Безводний алюмосилікат є нанопористою кристалічною структурою, що передбачає його майбутнє застосування як наповнювача лакофарбових композиційних матеріалів і уможливорює забезпечення їм впорядковане структурування на нанорівні. Водночас здатність цеолітів до іонного обміну прогнозує одержання на їх основі високоефективних інгібувальних пігментів для ґрунтувальних покриттів.

На даний час вважають, що захисна дія модифікованих цеолітних пігментів у лакофарбовому покритті на сталі полягає в утворенні бар'єру на шляху молекул води чи інших активних іонів [3]. Інші [4] виявили, що цеоліт модифікований катіонами молібдену оксиду ефективно захищає сталь від корозії сумісно з цинк фосфатом. Ще раніше встановлено синергізм захисної дії іонно обмінного пігменту відомого під назвою Shieldex з цинк фосфатом у епоксидних ґрунтувальних композиціях на оцинкованій і вуглецевій сталях [5,6]. Однак використання пігментів іоннообмінного типу для інгібування корозії алюмінієвих сплавів вивчено недостатньо.

Мета роботи – розроблення нових ефективних антикорозійних пігментів іоннообмінного типу на основі природного цеоліту та вивчення їх захисної дії в лакофарбових покриттях на алюмінієвому сплаві Д16Т.

Матеріали та методики досліджень. Вихідною речовиною для отримання антикорозійних пігментів слугував натуральний цеоліт Сокирицького родовища клиноптилолітового типу, хімічний склад та фізичні властивості якого наведені в табл. 1 та 2.

Природну цеолітну сировину диспергували в планетарному кульовому млині „Fritsch” впродовж 8 годин. Надалі відділяли фракцію 0,02-0,03 мм і промивали дистильованою водою з наступною декантацією та фільтруванням. Диспергований цеоліт сушили впродовж 12 годин при 20°C. Модифікацію цеоліту здійснювали методом іонного обміну в розчинах CaCl_2 та $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ за

температури 70°C. Таким чином отримували Ca- та Zn-вмісні цеоліти. Після охолодження та відстоювання модифікованого цеоліту рідину декантували. Далі їх промивали дистильованою водою та висушували у вакуумній камері за 100°C.

Таблиця 1

Хімічний склад цеоліту

Вміст елементів, %									
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

Густина, кг/м ³	Питома поверхня, м ² /кг	Пористість, %	Іонно-обмінна ємність, мг.екв./г	Термостійкість, °C	Вміст основної речовини, %
2,37	50-65	44	1,5	700	70

Мікроструктуру та хімічний склад модифікованих цеолітів вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP з системою мікроаналізу INCA Energy 350. Результати рентгеноспектральних досліджень наведені в табл. 3

Таблиця 3

Дані рентгеноспектрального аналізу природного та модифікованих цеолітів, мас.%

Елемент	Природний цеоліт	Zn-цеоліт	Ca-цеоліт
O	54,48	54,45	58,08
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	1,90	1,67	1,42
Zn	-	3,44	-

Інгібувальні властивості модифікованих цеолітів та їх сумішей з цинк фосфатним пігментом вивчали при додаванні їх безпосередньо в корозивне середовище. Готували суспензії цеолітів та фосфатного пігменту в слабокислому дощі з рН ~ 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 добавок в суспензіях становили 1 г/л. В інгібований слабокислий дощовий розчин опускали зразки алюмінієвого сплаву Д16Т з ізольованою робочою ділянкою площею 1 см² і досліджували їх поляризаційні характеристики на потенціостаті Gill AC,

використовуючи хлор-срібний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Швидкість сканування потенціалу становила 1 мВ/с.

Модифіковані цеоліти вводили за концентрації 5 мас % у ґрунтувальну композицію на основі поліуретанового лаку Temadur Clear. Композиція також містила модифікований цинку фосфат відомий під назвою Actirox 106. Отриману суміш перетирали на швидкісному кульовому млині впродовж 5 годин за кімнатної температури. В'язкість приготовленої композиції контролювали на ротаційному віскозиметрі Reotest 2.

Поверхню зразків алюмінієвого сплаву Д16Т перед нанесенням поліуретанових покриттів обробляли Віденським вапном та спеціальною фосфатувальною композицією. Покриття наносили в два шари на зразки-пластини (150x50x3 мм) виготовлені зі сплаву Д16Т за допомогою аплікатора з шириною щілини 0,5 мм. Після цього покриття витримували за температури 25°C впродовж 7 діб. На перший ґрунтувальний шар покриття, який містив цеоліти та цинку фосфат, наносили другий шар на основі ненаповненого лаку Temadur Clear. Загальна товщина двохшарових поліуретанових покриттів становила 120-130 мкм.

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджували захисні властивості інгібованих поліуретанових покриттів на зразках з проробленими наскрізними дефектами \varnothing 1мм. Імпедансні спектральні вимірювання здійснювали за потенціалу вільної корозії на потенціостаті Gill AC, використовуючи приклеєну до поверхні зразка комірку, насичений хлор-срібний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Робоча площа зразка становила 5,0 см² у діапазоні частот змінного струму від 0,1 Гц до 1,0 кГц та амплітуда накладеного сигналу - 20 мВ. Імпедансні спектри опрацьовували комп'ютерною програмою EIS Spectrum Analyser.

Результати досліджень. Перед введенням модифікованих цеолітів у склад поліуретанового покриття досліджували інгібування ними корозії алюмінієвого сплаву Д16Т безпосередньо в розчині слабокислого дощу. Встановлено (рис. 1), що найбільше гальмування корозії алюмінієвого сплаву

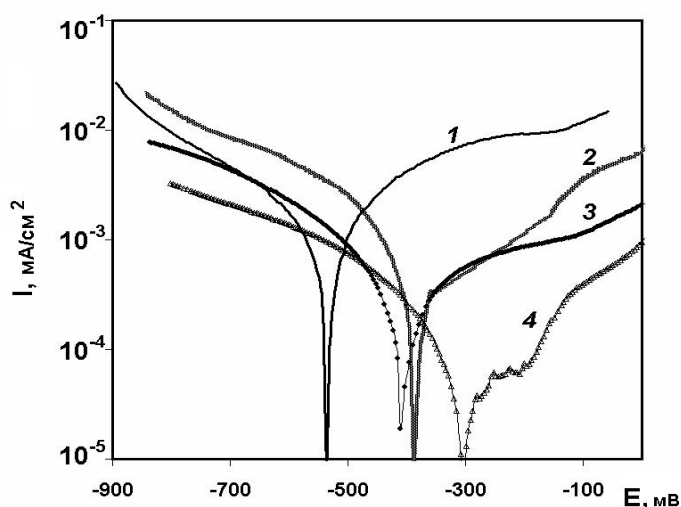


Рис. 1. Поляризаційні залежності алюмінієвого сплаву Д16Т після 24 годинного витримання в слабокислому дощовому розчині:

- 1 – неінгібований розчин; 2 – розчин, який містив суспензію природного цеоліту; 3 – суспензію Zn-вмісного цеоліту і 4 – суспензію Ca- вмісного цеоліту.

Д16Т досягається в суспензії цеоліту, модифікованого іонами кальцію. У цьому випадку струм корозії сплаву зменшується майже на порядок. Суспензія цеоліту, модифікованого цинком менш ефективно інгібує корозію сплаву Д16Т у слабкислому дощі. Вищі захисні властивості кальцієвмісного модифікованого цеоліту зумовлені: а) кращим інгібувальним ефектом вивільнених з цеоліту іонів кальцію в порівнянні з іонами цинку або б) легшим обміном іонів кальцію на агресивні іони середовища та відповідним більшим виходом цих Са-вмісних іонів у розчин. Слід відзначити можливість антикорозійного синергічного ефекту кальцієвмісного цеоліту за умови використання його разом з інгібувальним цинк фосфатним пігментом.

Поляризаційними дослідженнями виявлено, що суспензія кальцієвмісного цеоліту при додаванні фосфату цинку зменшує анодні та катодні струми зразка алюмінієвого сплаву Д16Т приблизно в 10-15 разів (рис. 2). Виходячи з попередніх досліджень подібної системи цинк фосфат/кальцієвмісний іоннообмінний пігмент [7], можна припустити утворення на поверхні сплаву під впливом суспензії цинк фосфат/Са-цеоліт корозійностійкої плівки на основі фосфатів цинку та кальцію.

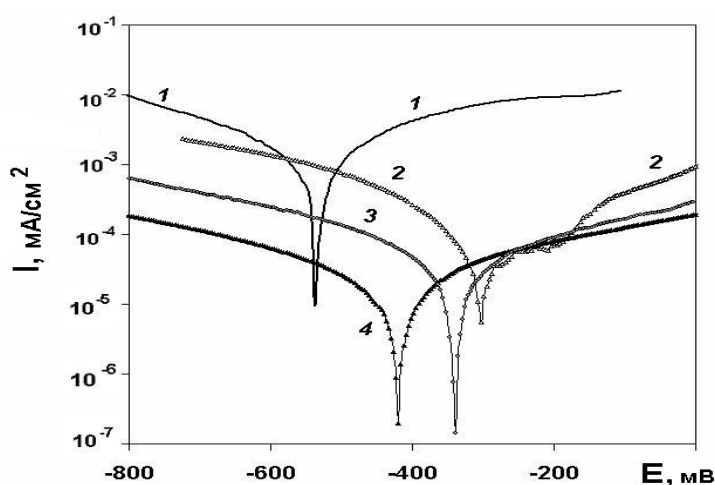


Рис. 2. Поляризаційні залежності алюмінієвого сплаву Д16Т після 24 годинного витримання в слабкислому дощовому розчині:
1 – неінгібований розчин; 2 – розчин, який містив Са-вмісний цеоліт; 3 – цинк фосфат і 4 – композицію „цинк фосфат / Са-вмісний цеоліт”.

Екстраполяцією тафелєвських ділянок поляризаційних кривих були одержані струми корозії зразків сплаву в неінгібованому слабкислому дощі та в суспензіях цеолітів. Найбільші струми корозії алюмінієвого сплаву спостерігаються в неінгібованому розчині слабкислого дощу. Суспензії цеолітів можна розмістити в наступному порядку зростання інгібувальної ефективності: природній цеоліт, Zn-вмісний цеоліт, Са-вмісний цеоліт, суміш Са-вмісного цеоліту та цинку фосфату. Суміш Са-вмісний цеоліт / фосфат значно краще інгібує корозію алюмінієвого сплаву Д16Т, ніж одинарний фосфатний пігмент.

Введення у ґрунтувальний шар поліуретанового покриття модифікованого кальцієм цеоліту в доповнення до цинк фосфатного пігменту відчутно покращує його протикорозійні властивості. Про це засвідчують результати електрохімічних

імпедансних спектроскопічних досліджень інгібованих покриттів зі штучно зробленими наскрізними дефектами (рис 3). Покриття, що містить лише цинк фосфатний пігмент має гіршу корозійну стійкість.

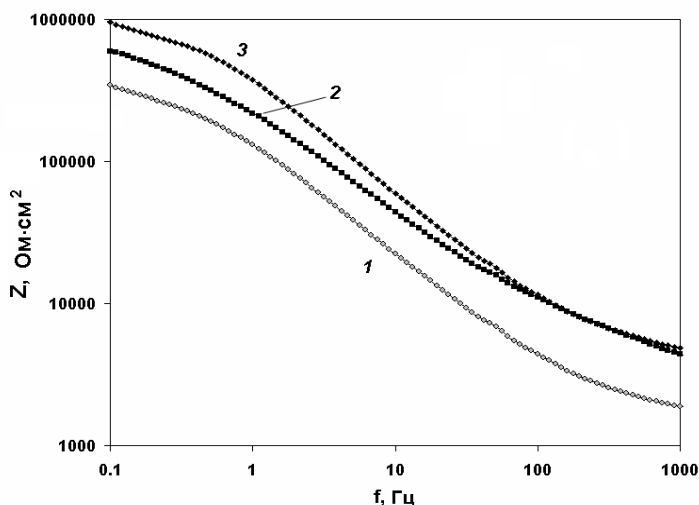


Рис. 3. Імпедансні діаграми Боді алюмінієвого сплаву Д16Т з поліуретановими покриттями після 48 годинного витримання в слабокислому дощовому розчині: 1 – неінгібоване покриття; 2 – інгібоване фосфатом цинку і 3 – інгібоване композицією „цинк фосфат / Са-вмісний цеоліт”.

Використання у покритті Zn-вмісного цеоліту в парі з фосфатним пігментом менш ефективно. Для моделювання експериментальних імпедансних спектрів зразків алюмінієвого сплаву Д16Т з пошкодженими поліуретановими покриттями використовували електричне еквівалентне коло $R_s(R_{ct}Q)$ (рис. 4): де R_{ct} – опір переносу заряду металу, R_s – опір середовища, C_{dl} – ємність подвійного електричного шару на металі в місці дефекту.

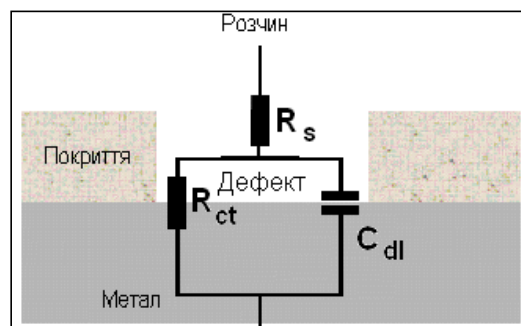


Рис. 4. Еквівалентне електричне коло, яке моделює корозію алюмінієвого сплаву Д16Т з пошкодженими поліуретановими покриттями: R_s – опір електроліту; R_{ct} – опір переносу заряду металу; C_{dl} – ємність подвійного шару на металі в місці дефекту.

Встановлено, що опір переносу заряду алюмінієвого сплаву Д16Т з неінгібованим покриттям знаходиться в межах 350...750 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (рис. 5). Цей же опір для поліуретанового покриття інгібованого сумішшю Са-цеоліт/фосфат знаходиться у

діапазоні $1,0 \dots 5,0 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$. Покриття інгібоване тільки фосфатним пігментом займає проміжне положення за даними опору переносу заряду. Опір корозивного розчину, що контактує з інгібованими покриттями, знаходиться на рівні $5,0 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ і є майже в три рази менший, ніж у випадку неінгібованого покриття. У даному випадку значення опору корозивного розчину знаходиться у прямій залежності від концентрації алюмінію. Більший R_s свідчить про зменшення кількості іонів Al^{3+} в розчині внаслідок захисної дії інгібувальних пігментів.

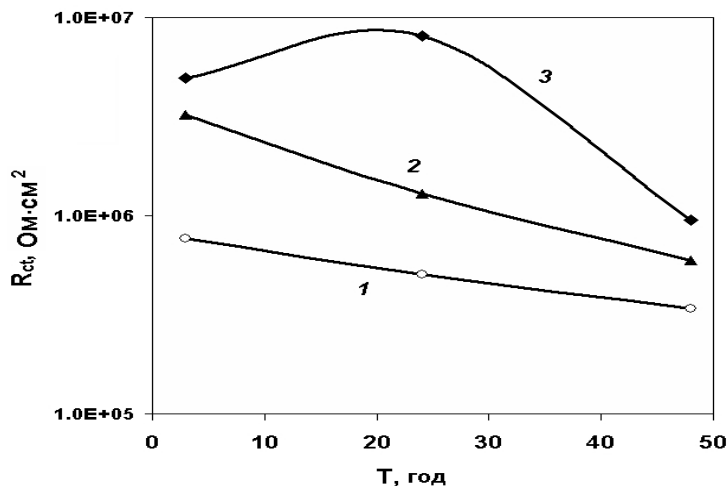


Рис. 5. Часові залежності опору переносу заряду алюмінієвого сплаву Д16Т з поліуретановими покриттями в слабкокислому дощовому розчині:
1 – неінгібоване покриття; 2 – інгібоване фосфатом цинку і 3 – інгібоване композицією „цинк фосфат / Са-вмісний цеоліт“.

Обговорення результатів. Механізм захисної дії Са-вмісного цеоліту полягає в наступному: корозійно активний іон проникає в плівку та контактує з модифікованим цеолітом, вступаючи в реакцію іонного обміну за схемою показаною на рис. 6. Цей агресивний іон, наприклад H^+ , замикається на цеоліті, вивільняючи натомість іон кальцію, який далі бере участь у формуванні захисної плівки на поверхні металу. Іонний обмін на цеолітному пігменті відбувається, коли в районі дефекту покриття внаслідок корозії з'являються іони металу та водню або катіони агресивного середовища. Цей іоннообмінний процес завжди потенційно можливий, як відклик на протікання електрохімічних процесів під плівкою покриття. Кожен раз, коли агресивний іон проникає в покриття, іони кальцію з'являються на поверхні розділу покриття – метал, беручи участь у формуванні захисної плівки. Слід відзначити, що модифікований Са-вмісний цеолітний пігмент підтверджує високі захисні властивості в композиції з фосфатом цинку. За їх спільного використання у поліуретановому покритті спостерігається синергічний захисний ефект. Іони кальцію, вивільнені цеолітом, іони цинку та фосфат-іони, що з'являються внаслідок розчинення фосфатного пігменту, беруть участь у формуванні корозійностійкої плівки на металі в районі дефекту поліуретанового покриття.

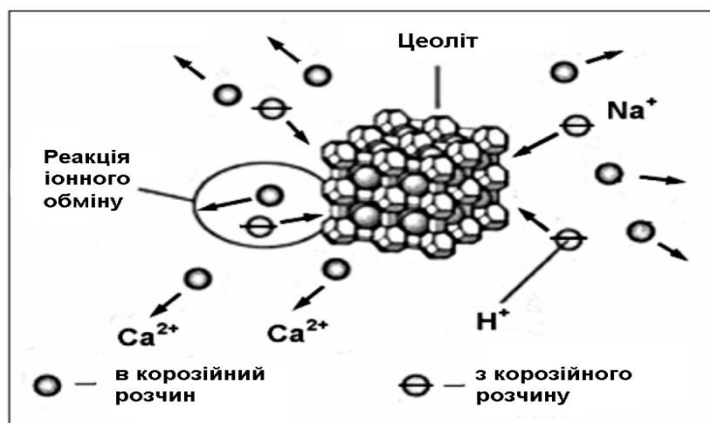


Рис. 6. Схема механізму захисної дії Ca-вмісного цеоліту.

Пояснення високої ефективності подібної захисної плівки, сформованої на поверхні алюмінієвого сплаву Д16Т у розчині, що містить фосфатні аніони й катіони цинку та кальцію раніше наведені в роботі [8]. Вона містить суміш фосфатів, включаючи цинквмісний кальцій фосфат. Конверсійні плівки одержані на основі таких комплексних фосфатних композицій мають кращі фізико-механічні властивості [9].

Когезійна та адгезійна міцність кальцій-фосфатного покриття, доповненого іонами цинку є вищою, ніж у цього ж покриття без модифікуючих добавок [9]. А. Іто зі співробітниками [10] встановили, що розчинність цинквмісного кальцій фосфату значно зменшується зі збільшенням у ньому цинку.

Перевагою природного цеоліту та його композиції з цинк фосфатом у порівнянні з хроматними пігментами є нешкідливість для навколишнього середовища. Оскільки іонно модифікований цеоліт нерозчинний, то його застосування не приводить до пустот у лакофарбовій плівці. Цей пігмент спрацьовує лише в момент, коли агресивний катіон проникає у покриття.

Висновки. Встановлено, що Ca- та Zn-вмісні цеоліти здатні інгібувати корозію алюмінієвого сплаву Д16Т у слабкокислому дощі. З них цеоліт, модифікований кальцієм, володіє кращими антикорозійними властивостями.

Виявлено синергічний захисний ефект по відношенню до корозії алюмінієвого сплаву Д16Т в слабкокислому дощі у випадку використання інгібувальної композиції на основі цинк фосфату та Ca-вмісного цеоліту, який пояснюється осадженням корозійностійкої поверхневої плівки.

Додавання суміші „Ca-вмісний цеоліт / цинк фосфат” до поліуретанової ґрунтувальної композиції приблизно у 10 разів збільшує опір переносу заряду поверхні алюмінієвого сплаву Д16Т у місцях наскрізних дефектів у покритті порівняно зі застосуванням тільки цинк фосфатного пігменту.

Модифіковані цеоліти можуть розглядатися як безпечна та ефективна альтернатива традиційним небезпечним хроматним пігментам у антикорозійному захисті алюмінієвих сплавів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Handbook of Zeolite Science and Technology. / Edited by S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta. - New York – Basel : Marcel Dekker, 2003. – 1170 p.

2. Introduction to Zeolite Science and Practice. (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58) / Edited by H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen. - Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo: Elsevier, 1991. – 754 p.
3. Ahmed N. M. Anticorrosive performance of ion-exchange zeolites in alkyd-based paints / N. M. Ahmed, H. S. Emira, M. M. Selim // Pigment & Resin Technology. – 2011. – V. 40/2. – P.91-99.
4. Deya C. A new pigment for smart anticorrosive coatings / C. Deya, R. Romagnoli, B. Del Amo // Journal of Coating Technology. – 2007. - V. 4 (2). - P. 167-175.
5. Zin I. M. Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture / I. M. Zin, S. B. Lyon, V. I. Pokhmurskii. // Corrosion Science. - 2003. - V. 45, N 4. - P.777–788.
6. Похмурський В. І. Інгібування корозії сумішшю нехроматних пігментів в органічному покритті на оцинкованій сталі / Похмурський В. І., Зінь І. М., Лайон С. Б. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2004. - Т. 40, № 3. - С. 74-80.
7. Specific features of the corrosion inhibition of an aluminum alloy by a nonchromate pigment mixture / I. M. Zin, S. B. Lyon, L. M. Bilyi, M. B. Tymus'.. // Materials Science. - 2008. – 44, N 5. – P. 638-645.
8. Electrochemical and XPS Study of Corrosion Inhibition in Al-Cu Alloy with Anti-Corrosion Pigments / S. B. Lyon, I. M. Zin, J. Walton, V. I. Pokhmurskii, M. B. Ratushna, Yu. I. Kuznetsov, E. Kalman, M. D. Sakhnenko // Proceedings of Symposia & Congress EUROCORR 2007. "Progress by Corrosion Control", 9-13 September 2007. – Freiburg, Germany. – Paper N 1404.
9. Ide-Ektessabi A. RBS and XPS analyses of the composite calcium phosphate coatings for biomedical applications / A. Ide-Ektessabi, T. Yamaguchi, Y. Tanaka // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2005. - B241. - P. 685-688.
10. Resorbability and solubility of zinc-containing tricalcium phosphate / A. Ito, H. Rawamura, S. Miyakawa, P. Layrolle, N. Kanzaki [et al.] // Journal of Biomedical Research. - 2002. – V. 60 (2). – P. 224-231.