

Левко БІЛИЙ¹, Ярослав ЗІНЬ¹, Андрій КИЦЯ²

ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСНОГО ПІГМЕНТУ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ ТА ФОСФАТУ

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, 79060*

Levko BILY¹, Yaroslav ZIN¹, Andriy KYTSYA²

ANTICORROSION PROPERTIES OF COMPLEX PIGMENT BASED ON ZEOLITE AND PHOSPHATE

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

²*Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko of the NAS of Ukraine
3a, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: kytsya@nas.gov.ua*

ABSTRACT

It was established that the addition of inhibiting composition based on zinc phosphate and natural zeolite to polyurethane primer coating on an aluminum alloy significantly increases its protective properties due to the inhibition of the underfilm corrosion of the metal in the vicinity of through defect, which is confirmed by an increase in the charge transfer resistance and a decrease of the the double layer capacity of investigated samples in corrosion solution. The corrosion effect of the composition is highest for a ratio of phosphate / zeolite equal to 2/1. The protective action of the inhibition composition is due to the formation on the alloy surface of a corrosion-resistant zinc phosphate film, modified by calcium ions, released from zeolite due to ion exchange. It was shown that natural zeolite can be an effective substitute for commercial calcium ion exchange pigment Shieldex.

KEY WORDS: *zeolite, electrochemical impedance spectroscopy, modification, polyurethane coating, aluminum alloy, inhibitory pigments, underfilm corrosion, synergism.*

ВСТУП

Алюмінієві сплави завдяки низькій густині та високій міцності широко використовують як конструкційні матеріали в авіаційній і транспортній галузях промисловості, нафтогазовому комплексі, будівельній індустрії тощо. Проте вони схильні до локальної корозії, яка починається біля інтерметалідних включень [1, 2]. Сучасна технологія протикорозійного захисту термічно зміцнювальних алюмінієвих сплавів включає нанесення на їх поверхню захисного лакофарбового покриття. Ефективність такого покриття значною мірою залежить від його ґрунтувального шару, який містить інгібітори корозії. Останні роки йде інтенсивний пошук екологічно безпечних замінників токсичних хроматних інгібіторів, які використовують в органічних ґрунтах. Виходячи з аналізу літературних джерел, перспективним інгібувальним пігментом для ґрунтів на алюмінієвих сплавах може бути нетоксичний цинкфосфатний пігмент (Actigox 106). Серед переваг пігментів на основі фосфатів слід відзначити їх невисоку вартість, екологічну безпечність, хороше суміщення із лакофарбовими матеріалами. Фосфатний інгібувальний пігмент після проникнення середовища крізь дефекти лакофарбового покриття до металевої основи повільно гідролізується і, взаємодіючи з іонами в корозивному розчині, зумовлює утворення на анодних ділянках металу стійких фосфатних плівок, а на катодних – осадження малорозчинних гідроксидів. Однак інгібувальна ефективність фосфатних пігментів часто буває недостатньою,

щоб захистити метали від підплівкової корозії. Тому доцільно було розглянути можливість підсилення захисної дії фосфатного пігменту шляхом його поєднання в ґрунтувальній композиції з іншим активним протикорозійним компонентом. Раніше було встановлено синергізм захисної дії кальцієвмісного іонообмінного пігменту Shieldex у випадку його сумісного використання з цинк фосфатом у епоксидних ґрунтувальних покритвах на оцинкованій та вуглецевій сталі [3, 4]. Пігмент Shieldex – це сполука силікагелю з додатково введеними іонами Ca^{2+} . Він сповільнює катодну реакцію корозії сталі і є перспективним синергістом. Оскільки пігмент Shieldex імпортують в Україну з закордону, він є достатньо дорогим. У зв'язку з цим пошук недорогих аналогів цього протикорозійного пігменту для застосування у лакофарбових покритвах разом із цинку фосфатом представляє як науковий, так і практичний інтерес. У цьому плані перспективним може бути кальцієвмісний природній цеоліт українського походження. На даний час вважають, що захисна дія цеолітних пігментів у лакофарбовому покритві на сталі полягає в утворенні бар'єра на шляху молекул води чи інших активних іонів [5]. Також виявлено [6], що цеоліт, модифікований молібденіл-катионом, ефективно захищає сталь від корозії сумісно з цинк фосфатом.

Метою роботи було встановити ефективність захисної дії природного кальцієвмісного цеоліту в композиції із цинк фосфатом у поліуретановому ґрунтувальному покритві на алюмінієвому сплаві порівняно з відомим іонообмінним інгібувальним пігментом марки Shieldex.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Інгібувальні ґрунти одержували на основі поліуретанового лаку Temadur Clear з додаванням 3 vol. % композиції цинку фосфату з природнім цеолітом Сокирницького родовища або з кальцієвмісним іонообмінним пігментом Shieldex. Хімічний склад і фізичні характеристики цеоліту наведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1. Хімічний склад цеоліту

Table 1. Zeolite chemical composition

Хімічний склад цеоліту, mass. %									
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 of zeolite

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

Вивчали два варіанти поліуретанових покриттів, які містили суміші інгібувальних пігментів: цинку фосфату з цеолітом (1) та цинку фосфату з кальцієвмісним іонообмінним пігментом Shieldex (2) за об'ємної концентрації 3 vol. % при співвідношенні між ними 2/1. Ґрунтувальну пігментну композицію перетирали на швидкісному кульовому млині РМ 100 впродовж 5 h за кімнатної температури. Інгібувальні пігменти додавали в поліуретанову в'язь, ультразвуково диспергуючи апаратом УЗДН-А. В'язкість приготовленого лакофарбового матеріалу контролювали ротаційним віскозиметром Reotest 2.

Поверхню зразків алюмінієвого сплаву Д16Т (пластини розміром 150x50x3 mm) перед нанесенням поліуретанових покриттів обробляли Віденським вапном і спеціальною фосфатувальною композицією. Покритви наносили в два шари за допомогою спеціального аплікатора. Після цього їх витримували при 20°C впродовж 7 days. Другий поліуретановий шар на основі лаку Temadur Clear наносили поверх першого ґрунтувального шару, який містив інгібовані сполуки. Загальна товщина двошарових поліуретанових покриттів становила 120...140 μm.

Досліджували захисні властивості інгібованих поліуретанових покриттів методом електрхімічної імпедансної спектроскопії. Основна перевага цього методу порівняно з поляризацій-

ними методами полягає в неруйнівному впливі на стан хімічної рівноваги на поверхні металу, тобто, немає зміни потенціалу поверхні, струму корозії тощо. Змінна напруга, що короткочасно накладається на зразок, досягає значення максимум 30 mV і практично не поляризує зразок металу та не спотворює його електрохімічний відклик. Крім того, цей метод дозволяє визначити опір переносу заряду на межі метал–середовище та оцінити ємність подвійного електричного шару, який формується на металі у розчині. Для виявлення впливу інгібування підплівкової корозії алюмінієвого сплаву в покритвах були зроблені наскрізні дефекти діаметром 1 mm. Імпедансні спектральні вимірювання здійснювали за потенціалу вільної корозії на приладі Gill AC, використовуючи комірку, наклеєну на поверхню зразка, насичений хлоридсрібний електрод порівняння і платиновий допоміжний. Експерименти виконували в діапазоні частот змінного струму від 0,1 Hz до 1,0 kHz та амплітудою накладеного сигналу 20 mV. Робоча площа зразка становила 5,0 cm². Імпедансні спектри опрацьовували комп'ютерною програмою EIS Spectrum Analyser [7], використовуючи потенціостат Gill AC (ACM Instruments).

Бар'єрні властивості покриттів досліджували ємнісно-омічним методом. Оскільки застосування традиційних поляризаційних методів унаслідок високого питомого опору органічних покриттів натрапляє на певні труднощі в одержанні та інтерпретації отриманих даних, вимірювання їх імпедансних характеристик (ємності C , опору R та їх частотних залежностей) є сьогодні найефективнішим для пришвидшеної оцінки захисних властивостей полімерних покриттів на металічних поверхнях у різних корозивних середовищах. Такий експериментальний підхід дає можливість визначити стан самого покриття та міжфазної поверхні полімер–метал. Появу провідних шляхів у покритті можна встановити задовго до того, коли відшарування можна побачити візуально [1]. Метод імпедансу базується на тому, що під час занурення та подальшого витримування полімерного покриття, нанесеного на металеву підкладку, в корозивному середовищі внаслідок дифузії у полімерний шар корозійно активних іонів і молекул води, вимивання розчинених компонентів і поступового руйнування покриття змінюється його ємність і опір, які фіксуються в часі. R і C покриттів вимірювали за кімнатної температури на автоматичному мості змінного струму P-5083, допоміжним електродом слугувала платинова спіраль. Заміри здійснювали за декількох фіксованих частот, для представлення результатів вибрали частоту прикладеного змінного струму 1 kHz, як найбільш характеристичну, що відповідає корозійним процесам на границі метал–покриття. Досліджували суцільні бездефектні покриття, робочими поверхнями яких були ділянки площею 7 cm². Знайдені величини опору та ємності обчислювали відносно одиниці площі (R в $\Omega \cdot \text{cm}^2$, C в pF/cm²). Корозивним середовищем слугував слабкокислий розчин з рН ~ 4,5 (3,18 mg/l сірчаної кислоти + 4,62 амонію сульфату + 3,20 натрію сульфату + 1,58 азотної кислоти + 2,13 натрію нітрату + 8,48 mg/l натрію хлориду), який імітує дощові опади в промисловій атмосфері.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Протикорозійні властивості сумішей інгібувальних пігментів, диспергованих у поліуретановому покритті на алюмінієвому сплаві, вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії. Виявили, що поєднання у складі поліуретанового ґрунту суміші цинк фосфатного пігменту та природного цеоліту суттєво підсилює його захисні властивості, на що вказує форма імпедансних спектрів алюмінієвого сплаву з пошкодженими пігментованими поліуретановими покриттями (рис. 1). Аналогічний, однак дещо слабший, ефект спостерігали під час застосування у ґрунтувальному покритті суміші цинк фосфату та пігменту Shieldex. Це відбувається завдяки синергізму захисної дії суміші пігментів, який можна пояснити формуванням на поверхні металу в зоні дефекту лакофарбового покриття фосфатної плівки, модифікованої катіонами кальцію, виділеними в корозивний розчин природним цеолітом шляхом іонного обміну. Найбільш імовірно, що вказана захисна плівка складається із фосфатів цинку та кальцію. Внаслідок цього імпедансні характеристики зразків сплаву з покриттями зростають (рис. 1). Поліуретановий покриття, інгібований сумішшю цинк фосфат/цеоліт, згідно з результатами електрохімічної імпедансної спектроскопії, має дещо ліпші захисні властивості порівняно з використанням композиції фосфат/Shieldex.

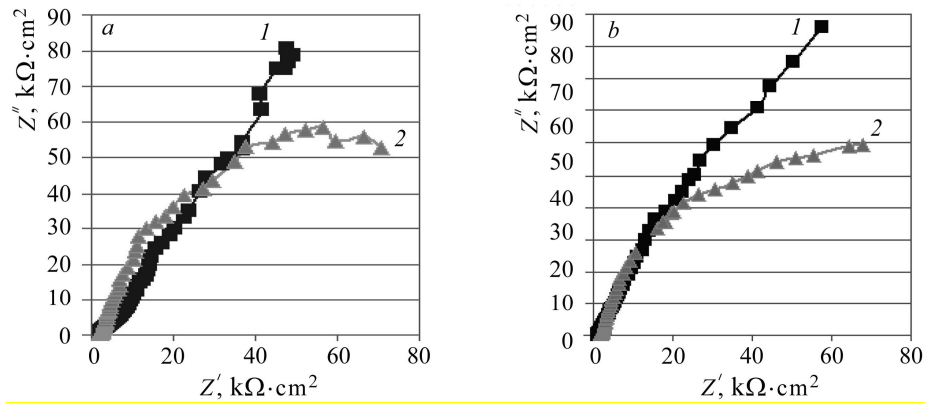


Рис. 1. Імпедансні спектри алюмінієвого сплаву Д16Т із пошкодженими пігментованими поліуретановими покриттями після 24 (а) та 48 (б) h витримування у слабокислomu дощі: 3 об.% суміші цинк фосфат/цеоліт (1) та 3 об.% суміші цинк фосфат/Shieldex (2) за співвідношення 2/1.

Fig. 1. Impedance spectra of aluminum alloy D16T with pigmented polyurethane coatings after 24 (a) and 48 (b) h exposure in acid rain solution: with addition of 3 vol. % of zinc phosphate/zeolite (1) and 3 vol. % of zinc phosphate/Shieldex (2) at ratio of 2/1.

Імпедансні діаграми Бode (рис. 2 і 3) зразків алюмінієвого сплаву з інгібованими поліуретановими покриттями з наскрізними дефектами засвідчують, що обидві досліджувані суміші пігментів суттєво зменшують поширення підплівкової корозії на алюмінієвому сплаві Д16Т. Це пов'язано зі збільшенням опору переносу заряду металу та зменшенням електрохімічної активності його поверхні в місці наскрізного дефекту органічного покриття внаслідок формування цинк фосфатної плівки з високими захисними властивостями.

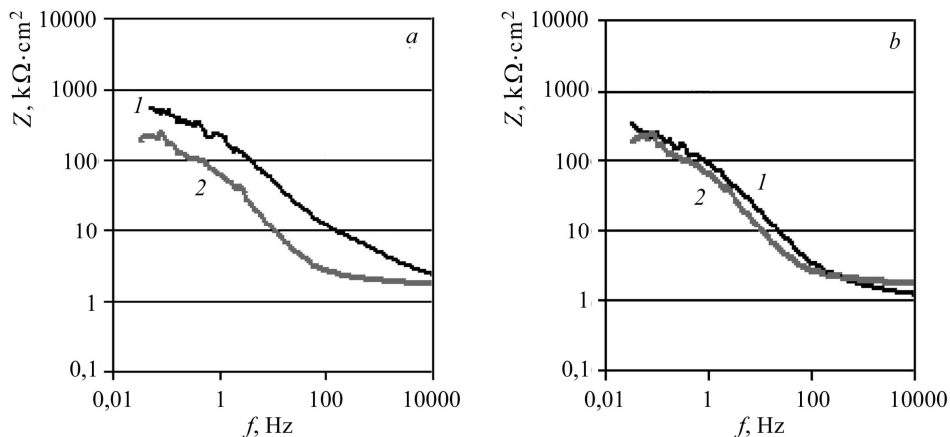


Рис. 2. Імпедансні діаграми Бode алюмінієвого сплаву Д16Т з пошкодженими пігментованими поліуретановими покриттями після 24 (а) та 48 (б) h витримування в слабокислomu дощі: 3 об.% суміші цинк фосфат/цеоліт (1) та 3 об.% суміші цинк фосфат/Shieldex (2) за співвідношення 2/1.

Fig.2. Impedance Bode diagrams of aluminum alloy D16T with pigmented polyurethane coatings after 24 (a) and 48 (b) h exposure in acid rain solution: with addition of 3 vol. % of zinc phosphate/zeolite (1) and 3 vol. % of zinc phosphate/Shieldex (2) at ratio of 2/1.

Згідно з даними обробки імпедансних спектрів програмою EIS Spectrum Analyser, опір переносу заряду зразків алюмінієвого сплаву з покриттями, інгібованими сумішами фосфат/цеоліт та фосфат/Shieldex, знаходиться відповідно в межах 350...750 $k\Omega \cdot cm^2$ та 300...450 $k\Omega \cdot cm^2$ протягом 48 h їх витримування у корозивному середовищі. Важливою перевагою використаних інгібувальних пігментів є їх нетоксичність порівняно з хроматним пігментом.

Важливою складовою імпедансометрії є фазовий кут Θ , який визначає відношення реактивної та активної компонент імпедансу. Його значення використали [8] для оцінки корозійної тривкості органічного покриття та показали, що зміна цього параметра прямо залежить від деградації покриття в корозивному середовищі. Значення фазового кута мають тенденцію до зменшення в діапазоні середніх частот прикладеного струму зі збільшенням часу витримування

зразків із покриттями у корозивному середовищі та відповідною їх деградацією [9]. У нашому випадку фазові кути за частоти струму 10 Hz (рис. 3 *a, b*) зразків з обома видами інгібованих поліуретанових покриттів залишаються стабільними і рівними приблизно 70° після 48 h експозиції у слабокислоту дощу, що вказує на ефективне гальмування підплівкової корозії алюмінієвого сплаву.

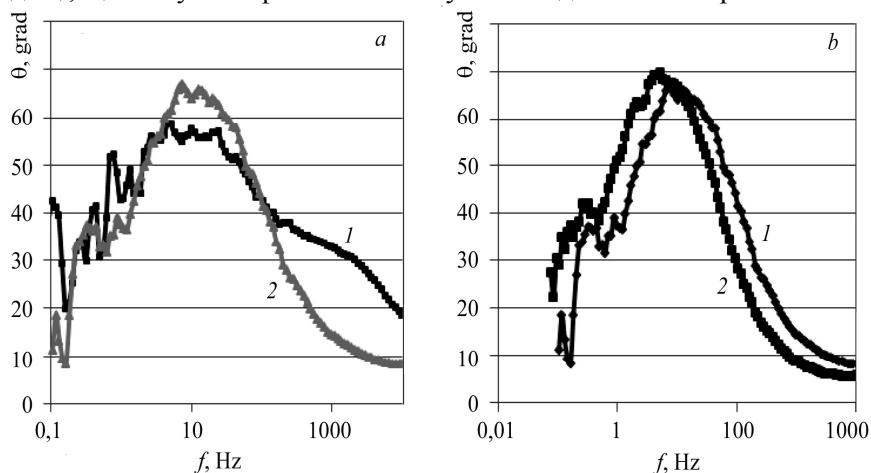


Рис. 3. Кінетичні залежності фазового кута від частоти змінного струму алюмінієвого сплаву Д16Т із пошкодженими пігментованими поліуретановими покриттями після 24 (*a*) та 48 (*b*) h витримування у слабокислоту дощу: 3 об.% суміші цинк фосфат/цеоліт (1) та 3 об.% суміші цинк фосфат/Shieldex (2) за співвідношення 2/1.

Fig. 3. Frequency dependences of phase angle of aluminum alloy D16T with pigmented polyurethane coatings after 24 (*a*) and 48 (*b*) h exposure in acid rain solution: with addition of 3 vol. % of zinc phosphate/zeolite (1) and 3 vol. % of zinc phosphate/Shieldex (2) at ratio of 2/1.

Часові залежності активної складової імпедансу R за частоти змінного струму 1 kHz непошкоджених інгібованих покриттів (рис. 4, *a*) засвідчують стабільність їх бар'єрних характеристик упродовж випробувань у корозивному середовищі слабокислого дощу під час довготривалих експозицій ~ 1500 days.

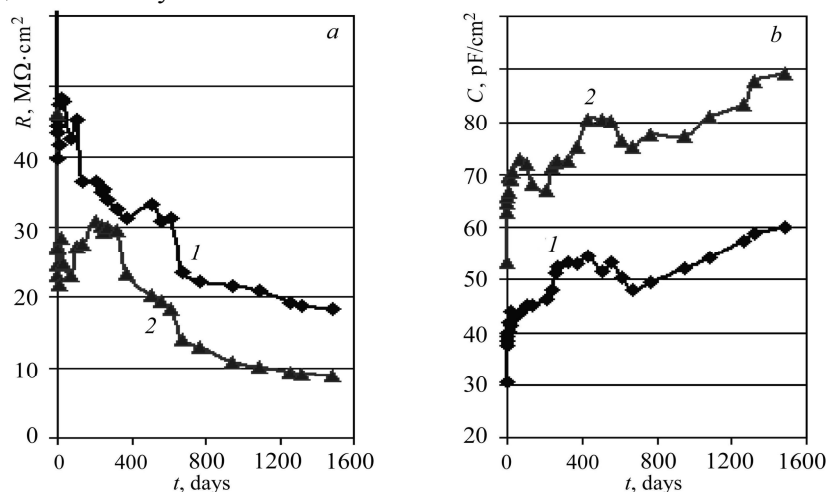


Рис. 4. Зміна імпедансу R (*a*) та ємності C (*b*) (1 kHz) алюмінієвого сплаву Д16Т із поліуретановими покриттями з різними інгібувальними пігментами за витримування у кислоту дощу: 3 об.% суміші цинк фосфат/цеоліт (1) та 3 об.% суміші цинк фосфат/Shieldex (2) за співвідношення 2/1.

Fig. 4. Time dependences of impedance R (*a*) and capacitance C (*b*) (1 kHz) of aluminum alloy D16T with polyurethane coatings with different inhibitory pigments for holding in acid rain solution: with addition of 3 vol. % of zinc phosphate/zeolite (1) and 3 vol. % of zinc phosphate/Shieldex (2) at ratio of 2/1.

Додавання інгібіторів у ґрунт двошарового поліуретанового покриття в цілому не погіршило його ізоляційних властивостей. Найстійкішими виявилися покриття, інгібовані сумішшю цинку фосфату та цеоліту. Їх діелектричний опір під час витримування у корозивному середо-

вищі знаходився на рівні 20...35 МΩ·см² впродовж довготривалого кількарічного часу. Також встановлено чітко виражену обернено пропорційну залежність опору інгібованих покриттів від частоти, що підтверджує їх високі захисні характеристики.

Водночас автори роботи [10] стверджують, що ємність суцільного бездефектного органічного покриття в робочих середовищах може бути в багатьох випадках інформативнішою, ніж електролітичний опір і корелює зі ступенем поглинання покритвом водного середовища. Ємність гідрофільних покриттів вища. Інгібувальні пігменти зазвичай збільшують сорбцію агресивного середовища захисних покриттів, тому важливо, щоб її зростання було якомога меншим. Експериментально встановили, що часові залежності ємності полімерних покриттів на поліуретановій основі на алюмінієвому сплаві за частоти 1 kHz, яка найближче характеризує корозійні процеси на межі метал–полімер, обернено пропорційно корелюють із залежностями активної складової імпедансу R (рис. 4, *b*). Найнижчу ємність після довготривалого (~ 1500 days) витримання у корозивному середовищі мають поліуретанові покриття, модифіковані сумішшю цинку фосфату і цеоліту у співвідношенні 2/1, що вказує на їх незначну деградацію. Слід зауважити, що покриття з сумішшю цинку фосфату та пігменту Schieldex мають співмірні ємнісні характеристики. З часом для всіх покриттів ємність стабілізується та знаходиться в області, далекій від критичного значення у 1000 pF/cm², яке запропоновано у праці [11] як критерій роботоздатності лакофарбових покриттів. Ємність покриттів практично не залежить від частоти змінного струму в досліджуваному часовому інтервалі. Важливу роль також відіграють високі бар'єрні властивості та хімічна стійкість самого поліуретанового зв'язуючого.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що додавання композиції на основі цинку фосфату та природного цеоліту до поліуретанового ґрунтувального покриття на алюмінієвому сплаві Д16Т суттєво підвищує його захисні властивості завдяки гальмуванню підплівкової корозії металу в околі наскрізного дефекту, що підтверджується збільшенням опору переносу заряду та зменшенням ємності подвійного електричного шару досліджуваних зразків у корозивному середовищі. За співвідношення фосфат/цеоліт 2/1 протикорозійний ефект композиції найвищий. Захисну дію інгібувальної композиції можна пояснити формуванням на сплаві корозійнотривкої цинкфосфатної плівки, модифікованої іонами кальцію, що виділяються з цеоліту внаслідок іонного обміну. Показано, що природний цеоліт може бути ефективним заміником кальцієвмісного іонообмінного пігменту марки Shieldex.

ЛІТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. – М.: Химия, 1980. – 200 с.
2. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminium // *Corros. Sci.* – 1999. – 41. – P. 1743–1767.
3. Zin I.M., Lyon S.B., Pokhmurskii V.I. Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture // *Corros. Sci.* – 2003. – V. 45, N 4. – P.777–788.
4. Похмурський В.І., Зінь І.М., Лайон С.Б. Інгібування корозії сумішшю нехроматних пігментів в органічному покритті на оцинкованій сталі // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2004. – 40, № 3. – С. 74–80.
5. Ahmed N.M., Emira H.S., Selim M.M. Anticorrosive performance of ion-exchange zeolites in alkyd-based paints // *Pigment & Resin Technology.* – 2011. – V.40/2. – P. 91–99.
6. Deya C., Romagnoli R., Del Amo B. A new pigment for smart anticorrosive coatings // *Journal of Coating Technoljgy.* – 2007. – V. 4(2). – P. 167–175.
7. Bondarenko A.S. and Ragoisha G.A. // *EIS Spectrum Analyser*, 2008. [http://www. abc. chemistry.bsu.by/vi/analyser/](http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/).
8. The evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS / Zuo Y, Pang R, Li W et al. // *Corros. Sci.* – 2008. – 50(12). – P. 3322–3328.
9. Yasushi Sato. Mechanism and evaluation of protective properties of paints // *Progress in Organic Coatings.* – 1981. – 9. – P.85–104.
10. Galvan J.C., Feliu S., and Morcillo M. Reproducibility of electrical impedance data for a metal/paint system // *Progress in Organic Coatings.* – 1989. – 17. – P. 135–142.
11. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М.: Химия, 1987. – 224 с.