

Т.В. Гуменецький, Я.І. Зінь, Л.М. Білий, Д.С. Самойлюк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ МОДИФІКОВАНОГО АЛЮМОСИЛКАТУ НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКІДНИХ ПОКРИТТІВ

О. Гуменецький Т.В., Зінь Я.І., Білий Л.М., Самойлюк Д.С., 2013

Встановлено, що природний та модифікований кальцієм цеоліти інгібують корозію сталі в середовищі слабкокислих дощових опадів. Найефективніше інгібують корозію сталі Са-вмісний цеоліт. Захисну ефективність наповнених цеолітами алкідних покриттів можна ранжувати так: не модифіковане < з природним цеолітом < з Са-вмісним цеолітом.

Ключові слова: корозія, сталь, алкідне покриття, фосфат цинку, цеоліт, імпеданс, потенціодинамічна поляризація.

It was established that natural and Ca modified zeolite inhibit steel corrosion in the medium of low acid rain. The Ca-containing zeolite inhibit the steel corrosion in the most effective way. The protective effectiveness of the alkyd coatings filled with zeolites can be placed in the following order: unmodified < with natural zeolite < with Ca-containing zeolite.

Key words: corrosion, steel, alkyd coating, zinc phosphate, zeolite, impedance, potentiodynamic polarization.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Цеоліти є мінералами з групи водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних металів з тетраедричним структурним каркасом, який містить порожнечі, зайняті катіонами натрію, калію, кальцію або магнію й молекулами води [1]. Катіони і молекули води слабкозв'язані з каркасом і можуть бути частково або повністю замінені за допомогою іонного обміну. Позбавлений води алюмосилікат є нанопористою кристалічною структурою, що обумовлює його перспективність як наповнювача лакофарбових композиційних матеріалів. Водночас здатність цеолітів до іонного обміну може бути важливою з погляду одержання на їх основі ефективних інгібуювальних пігментів для лакофарбових покриттів.

Аналіз останніх досліджень. На сьогодні вважають, що захисна дія модифікованих цеолітних пігментів у лакофарбовому покритті на сталі полягає в утворенні бар'єру на шляху молекул води чи інших корозійно-активних іонів, які пасивують металеву поверхню [2]. Інші науковці виявили [3], що цеоліт, модифікований катіонами оксиду молібдену, ефективно захищає сталь від корозії сумісно з фосфатом цинку. Ще раніше встановлено синергізм дії іонообмінного пігменту відомого під назвою Shieldex з фосфатом цинку у ґрунтувальних композиціях на вуглецевій сталі, який переважно сповільнює тільки катодну реакцію на сталі [4, 5]. Однак використання вказаних пігментів для інгібування корозії є недостатнім.

Мета роботи. Вивчення впливу модифікованого природного алюмосилікату на захисні властивості лакофарбових алкідних покриттів на сталі.

Матеріали та методи досліджень. Вихідною речовиною для одержання антикорозійних пігментів був цеоліт, хімічний склад та фізичні характеристики якого наведено в табл. 1 і 2.

Алюмосилікат подрібнювали в кульовому млині, промивали у дистильованій воді та висушували за температури 20 °С протягом 12 год. Модифікацію цеоліту здійснювали методом іонного обміну в розчині кальцію хлориду. Елементний аналіз цеолітів здійснювали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP з системою мікроаналізу INCA Energy 350. Цеоліт висушували у вакуумній шафі за 25±5 °С і вводили за концентрації 0–15 мас. % в алкідні композиції на основі пентафталевого лаку ПФ-170.

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, °С	Вміст основної речовини, %
2,37	50–65	44	1,5	700	70

Для одержання алкідних покриттів використовували аплікатор з щілиною 0,1 мм. Покриття наносили в два шари на очищені піскоструменевим методом та знежирені пластини сталі і після цього висушували за температури 25 °С протягом 7 діб. На перший ґрунтувальний шар покриття, який містив цеолітні наповнювачі, наносили другий шар на основі ненаповненого лаку ПФ-170. Загальна товщина покриттів становила 120 – 130 мкм.

Захисні властивості алкідних покриттів досліджували імпедансним методом, який ґрунтується на вимірюванні ємності та опору полімерного покриття на сталі під час його витримування у корозивному середовищі. Вимірювання здійснювали за кімнатної температури на приладі Р-5083 за частоти змінного струму 0,1 кГц, використовуючи платиновий протиелектрод. Корозивним середовищем слугував розчин кислого дощу з рН ~ 4,5 (3,18 мг/л сірчаної кислоти + 4,62 мг/л амонію сульфату + 3,20 мг/л натрію сульфату + 1,58 мг/л азотної кислоти + 2,13 мг/л натрію нітрату + 8,48 мг/л натрію хлориду).

Інгібувальні властивості модифікованих цеолітів і пігментів також вивчали під час додавання їх безпосередньо в агресивне середовище. Для цього готували суспензії додаванням 1 г цеоліту до 1 л синтетичного слабкокислого дощу. В інгібований дощовий розчин опускали пластини сталі з ізольованою робочою ділянкою площею 1 см² та періодично досліджували їх поляризаційні характеристики протягом двох діб витримування на потенціостаті Gill AC, використовуючи хлор-срібний електрод порівняння та допоміжний – платиновий.

Результати досліджень та їх обговорення. У роботах [3, 6] показано, що цеоліт в складі лакофарбових композицій проявляє певні інгібувальні властивості та добре суміщається з їх органічною основою. Цеоліти схильні до іонного обміну та здатні адсорбувати органічні речовини в молекулярній формі [7]. Для поліпшення інгібувальних властивостей природного цеоліту його модифікували катіонами кальцію методом рідкофазного іонного обміну, як описано вище. Протікання іонного обміну підтверджують дані мікрорентгеноспектрального аналізу (табл. 3). Концентрація іонів Ca²⁺ зросла з 2,09 % для чистого цеоліту до 4,16 % для модифікованого.

Попередньо вивчали інгібувальні властивості цеолітів, вносячи їх безпосередньо в агресивне середовище. У вказаному середовищі як за присутності цеолітів, так і без них спостерігається рівномірна електрохімічна корозія сталі. На анодних і катодних кривих не відбувається різкого зростання струму в досліджуваному діапазоні потенціалів. Локалізації корозійних процесів не спостерігається. Анодні та катодні струми у всіх випадках є сумірними (рис. 1). Найбільші швидкості катодної та анодної реакцій спостерігаються на сталі в неінгібованому слабкокислому дощі. Цього потрібно було очікувати, зважаючи на істотну агресивність середовища [8].

Суспензія немодифікованого цеоліту приблизно у півтора рази зменшує струм корозійного розчинення сталі (рис. 2), що ймовірно викликано виділенням цим мінералом у розчин деякої кількості іонів двовалентного кальцію внаслідок іонного обміну. Після цього, поблизу катодних ділянок металу, може утворюватися гідроксид кальцію, який інгібує протікання катодної реакції корозії.

Таблиця 3

Дані мікрорентгено-спектрального аналізу природного та Са-модифікованого цеолітів

Елемент	Природний цеоліт		Са-цеоліт	
	Ваг. %	Атомн. %	Ваг. %	Атомн. %
O K	54,48	68,63	58,08	71,94
Na K	0,52	0,45	0,64	0,55
Mg K	0,56	0,46	—	—
Al K	6,35	4,74	6,55	4,81
Si K	31,59	22,67	26,97	19,03
K K	2,52	1,30	2,17	1,10
Ca K	2,09	1,05	4,16	2,06
Fe K	1,9	0,69	1,42	0,50
Разом	100	100	100	100

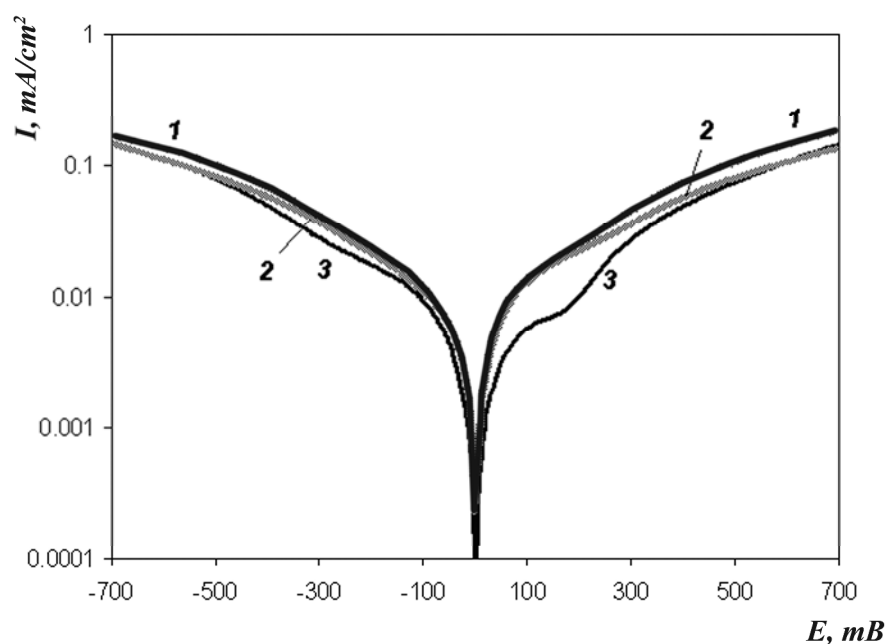


Рис. 1. Поларизаційні криві сталевих зразків після 3 год витримування у слабкокислому дощовому розчині: 1 – неінгібованому; 2 – з 1 г/л немодифікованого цеоліту; 3 – з 1 г/л Са-вмісного цеоліту

Оскільки модифікований цеоліт містить більшу кількість кальцію ніж вихідний, то його інгібувальні властивості щодо гальмування корозії сталі є значно кращими. У разі додавання Са-вмісного цеоліту до кислого дощового розчину струм корозії сталі зменшується у 2 – 2,5 рази (рис. 2). У цьому разі в розчин виділяється більша кількість іонів Ca^{2+} , здатних утворювати стійкі гідроксиди на поверхні металу. Беручи до уваги ці дані, застосування йонномодифікованих цеолітів як пігментів в антикорозійних лакофарбових ґрунтовках на сталі може бути перспективним, що спонукало до проведення подальших досліджень.

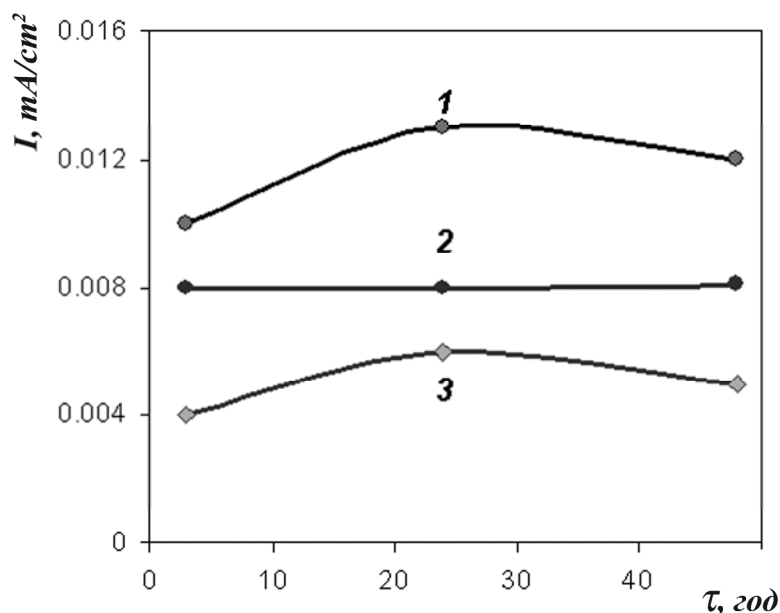


Рис. 2. Часові залежності струмів корозії сталевих зразків у слабкокислому дощі
1 – неінгібованому; 2 – з 1 г/л немодифікованого цеоліту; 3 – з 1 г/л Са-вмісного цеоліту

На наступному етапі вивчали антикорозійні властивості алкідних покриттів, наповнених модифікованими цеолітами. Захисні властивості досліджували імпедансним (ємнісно-омічним) методом, який передбачає вимірювання реальної складової імпедансу R та ємності покриттів C за різних частот прикладеного змінного струму під час їх витримування в корозивному середовищі. В процесі контакту з електролітами електричний опір плівок, як описано в роботі [6], падає, ємність та сила струму при цьому зростають. Кінетика зміни цих властивостей дає змогу судити про захисну функцію покриттів. Особливо показовим може бути зміна частотних коефіцієнтів. Найбільша амплітуда значень R та C спостерігається за низьких частот прикладеного струму (0,1 – 1 кГц).

Встановлено, що опір ненаповненого алкідного покриття є найнижчим і протягом випробувань знаходиться у межах 9 – 30 МОММ·см². Додавання немодифікованого та модифікованих цеолітів у лакофарбову композицію на порядок і більше підвищує опір покриттів у середовищі. Це свідчить про ускладнення проникнення середовища крізь плівку покриття до сталевго субстрату внаслідок подовження шляху проходження молекул води та агресивних іонів. Подібний ефект тією чи іншою мірою спостерігається під час наповнення полімерних покриттів, однак у цьому разі додаткове значення може мати наноструктурування покриття внаслідок проникнення алкідного зв'язного в пори цеоліту. Підвищення концентрації кожного з цеолітів з 5 до 10 мас. % спричинює істотне зростання опору покриття. Згідно з даними імпедансних випробувань можна ранжувати захисну ефективність наповнених цеолітами алкідних покриттів: не модифіковане < з природним цеолітом < з Са-цеолітом.

Найвищі значення опору серед усіх композицій мають покриття наповнені 10 мас.% Са-цеоліту. Завдяки цьому їх опір стабільний і майже не змінюється протягом випробувань (рис. 3).

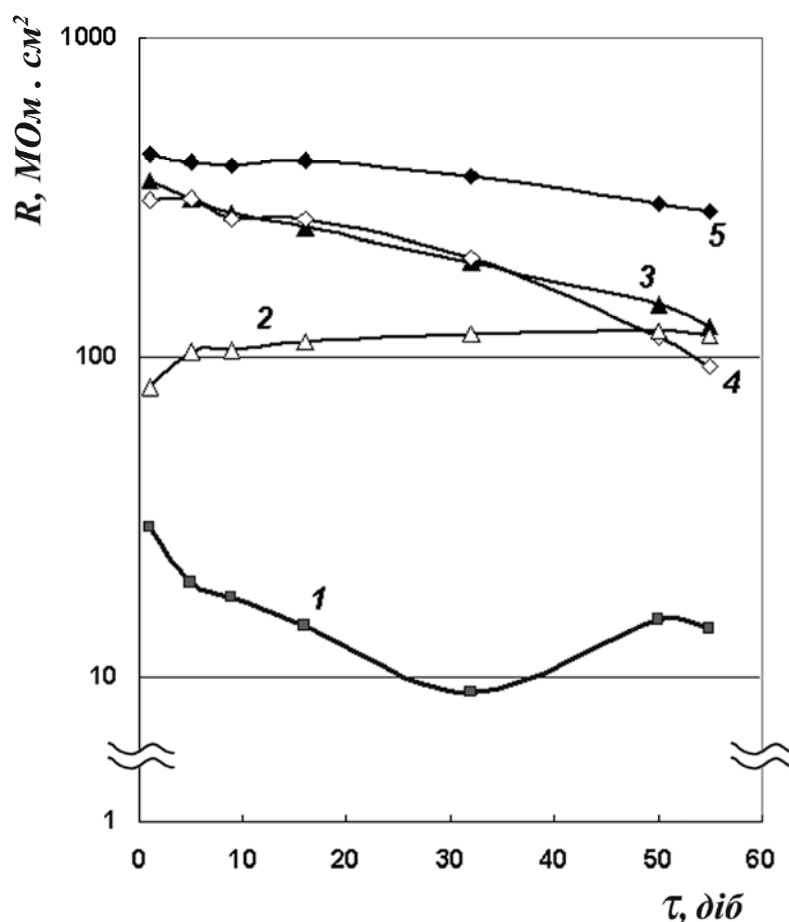


Рис. 3. Залежності опору змінному струмові (частота 0,1 кГц) двошарових алкідних покриттів на сталі від часу витримування на слабкокислому дощі:

- 1 – чисте алкідне покриття; із добавленням: 2 – 5 мас. % цеоліту; 3 – 10 мас. % цеоліту;
4 – 5 мас. % Са-модифікованого цеоліту; 5 – 10 мас. % Са-модифікованого-цеоліту

Отримані значення ємності покриттів у середовищі за частоти змінного струму 0,1 кГц корелюють з даними з опору. Ємність немодифікованого алкідного покриття на початку випробувань становить близько 300 пФ/см² і протягом витримування зростає, досягаючи після 60 діб 400 пФ/см². Згідно з [9] перевищення ємності покриття в середовищі понад 1000 пФ/см² свідчить про втрату ним захисних властивостей. Алкідні покриття, наповнені цеолітами, як природним, так і модифікованим, мають ємність менше 100 пФ/см². Найменшу ємність у середовищі слабкокислого дощу мають покриття, наповнені 10 мас.% Са-цеоліту.

Висновок. Встановлено, що природний та модифікований кальцієм цеоліти проявляють інгібувальні властивості щодо корозії сталі в середовищі слабкокислих дощових опадів. Найефективніше інгібує корозію сталі Са-вмісний цеоліт. Згідно з даними імпедансних випробувань можна так ранжувати захисну ефективність наповнених цеолітами алкідних покриттів: не модифіковане < з природним цеолітом < з Са-цеолітом.

1. *Introduction to Zeolite Science and Practice. (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58).* Eds. H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen. Amsterdam. – Oxford – New York – Tokyo: Elsevier, 1991. – 771 p. 2. 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. 3. Deya C., Romagnoli R., Del Amo B. A new pigment for smart anticorrosive coatings. *Journal of Coatings Technology*, 2007. – 4(2). – P. 167–175. 4. Zin I.M., Lyon S.B., Pokhmurskii V.I. Corrosion control of

galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture // Corrosion Science. – 2003. – V. 45. N4. – P.777–788. 5. Похмурський В.І., Зінь І.М., Лайон С.Б. Інгибування корозії сумішшю нехроматних пігментів в органічному покритті на оцинкованій сталі // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2004. – Т.40. – № 3. – С. 74–80. 6. Ahmed M.N., Hassan S.E. Anticorrosive performance of ion-exchange zeolites in alkyd-based paints. *Pigment and Resin Technology*, 2011. – 40/2. – P. 91–99. 7. *Handbook of Zeolite Science and Technology.* Editors S.M.Auerbach, K. A.Carrado, P.K. Dutta. Marcel Dekker, Inc. New-York, Basel, 2003. – 1170 p. 8. Kreislova K., Knotkova D. and Kopecky L. Changes in corrosion rates in atmospheres with changing corrosivity. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2009. – 44, N6. – P. 433–440. 9. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. *Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями.* – Москва: Химия, 1987. – 222 с.