

УДК 620.197

*М.-О.М. Даниляк<sup>а</sup>, І.М. Зінь<sup>а,б</sup>, О.П. Хлопик<sup>а</sup>, М.Я. Головчук<sup>а</sup>, С.А. Корній<sup>а</sup>***ІНГІБУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ІОННОМОДИФІКОВАНИХ ЦЕОЛІТІВ ДЛЯ ЛАКОФАРБОВИХ ҐРУНТУВАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ**<sup>а</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна<sup>б</sup> Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

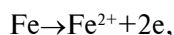
Рідкофазним іонообмінним методом одержано екологічно безпечні протикорозійні пігменти для лакофарбових покриттів на основі синтетичного цеоліту, модифікованого катіонами цинку, кальцію та марганцю. Методом потенціодинамічної поляризації в 0,1% розчині NaCl та в суспензіях модифікованих цеолітів досліджено корозійну тривкість сталі 09Г2С. Показано, що застосування цеоліту, модифікованого катіонами двовалентних металів, сприяє зменшенню струмів корозії сталі. Встановлено, що цеоліт, модифікований катіонами цинку, проявляє найбільший протикорозійний ефект стосовно сталі 09Г2С, на що вказують значення струмів корозії, які в ~2 рази менші відносно неінгібованого розчину, та дані електрохімічної імпедансної спектроскопії. Методом сканівної електронної мікроскопії охарактеризовано морфологію поверхні сталі 09Г2С після витримування її в інгібованих середовищах і запропоновано механізм дії модифікованого цеоліту щодо її захисту.

**Ключові слова:** протикорозійні пігменти, цеоліт, двовалентні метали, сталь 09Г2С, рідкофазний іонний обмін, електрохімічна імпедансна спектроскопія, сканівна електронна мікроскопія.

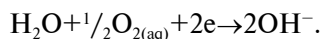
DOI: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-17-24

**Вступ**

Вуглецеві сталі широко застосовують при виготовленні конструкцій масового призначення в будівництві та машинобудуванні як відносно дешеві та технологічні, із оптимальними механічними властивостями. Однак, вони схильні до корозійного руйнування за впливу агресивних середовищ. Корозія сталі проходить за електрохімічною реакцією, що складається з анодного окислення (розчинення) металу [1]:



та катодного відновлення кисню:



Таким чином, такі сталі потребують додаткового протикорозійного захисту, зокрема лакофарбовими покриттями, які широко застосовуються для захисту обладнання та металоконструкцій, що експлуатуються в умовах атмос-

ферної корозії, в тому числі кислих дощів. До складу протикорозійних лакофарбових покриттів вводять інгібувальні пігменти, щоб запобігти підплівковій корозії металу [2,3]. Найефективнішими інгібувальними пігментами є хромати, які мають високу протикорозійну ефективність, працюють в широкому інтервалі рН середовища і є економічно вигідними. Однак вони канцерогенні, шкідливо впливають на здоров'я людей, забруднюють навколишнє середовище внаслідок неможливості їх повної утилізації.

Відомо, що пігменти із вмістом катіонів цинку, магнію, марганцю, тощо у лакофарбових покриттях є ефективними для запобігання підплівкової корозії. Однак, важливим є підвищення їх ефективності на початкових стадіях проникнення середовища під покриття та контроль їх виходу із пігменту. Перспективним матеріалом у протикорозійній індустрії є цеоліти [4,5], які використовують як резервуари (контейнери) для наповнення пігментами у лакофарбових покриттях. Цеоліти завдяки своїй пористій

структурі нанорозмірної будови можуть бути перспективним наноконтейнером, заповнення якого активною інгібувальною речовиною забезпечить прямий контакт із агресивним середовищем [6]. Внаслідок іонно-обмінних реакцій, які проходять на цеоліті, є можливість використання низки інгібувальних катіонів і контролювати швидкість їх виходу у середовище. У роботах [8–12] показано використання цеолітів для протикорозійного захисту в якості пігментів. Окрім задовільних інгібувальних властивостей, важливою перевагою пігментів на основі цеолітів є їх екологічна безпека порівняно з відомими хроматними інгібіторами корозії [13]. Тому метою роботи є дослідження інгібувальної дії суспензій цеолітів модифікованих катіонами кальцію, цинку та марганцю, одержаних методом рідкофазного іонного обміну для підвищення корозійної тривкості сталі 09Г2С.

#### **Методика експерименту**

Для досліджень використовували синтетичний цеоліт NaA хімічної формули  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , який модифікували рідкофазним іонообмінним методом із застосуванням 0,45 М розчинами  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 70°C протягом 90 хв у статичних умовах [14].

Корозійну тривкість сталі 09Г2С досліджено методом потенціодинамічної поляризації за температури 293 К в 0,1% розчині NaCl із додаванням модифікованих цеолітів за допомогою потенціостату MТech COR–500 з використанням насиченого хлорид-срібного електрода порівняння Ag/AgCl та допоміжного платиного. Швидкість сканування потенціалу під час експериментів становила 2 мВ/с. Робоча площа зразка сталі 1 см<sup>2</sup>. Дослідження електрохімічними методами здійснювали у суспензіях цеолітів, модифікованих катіонами кальцію, цинку та марганцю, оскільки у цьому випадку можливо оцінити їхню безпосередню інгібувальну дію.

Також корозійну тривкість сталі 09Г2С досліджено методом електрохімічної імпедансної

спектроскопії. Для цього використовували три-електродну комірку, яка складалася з хлорид-срібного електрода порівняння, платиного допоміжного та робочого – досліджуваного зразка. Імпедансні вимірювання здійснювали за потенціалу вільної корозії з допомогою потенціостата-аналізатора частотного відклику Gill AC у діапазоні частот 1000–0,01 Гц. Амплітуда прикладеного сигналу становила 10 мВ.

Дисперсність модифікованих цеолітів, морфологію поверхні та елементний склад сталі 09Г2С після витримки в досліджуваних розчинах із цеолітами вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350 (EDX аналіз).

#### **Результати та обговорення**

Морфологія та мікроструктура цеолітів, модифікованих іонами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$ , значно відрізняється від вихідного цеоліту (рис. 1), будова кристалів також не носить явно вираженої кристалічної будови, проте спостерігається більш рівномірна однорідна структура матеріалу розміром частинок до 2–4 мкм без включень сторонніх речовин.

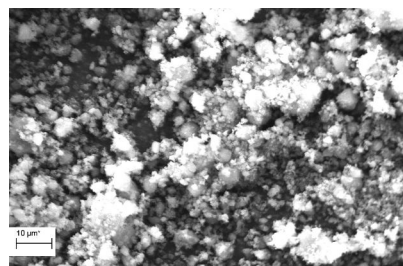


Рис. 1. Морфологія синтетичного цеоліту Na-A після диспергування

Модифіковані цеоліти мають вигляд полікристалів мікронного розміру, у випадку Zn-цеоліту утворені сфероліти складаються з кристалітів подібних до пластинок кубічної форми. У випадку Ca- та Mn-цеолітів спостерігаються частинки мікронного розміру овальної форми, деякі з яких є агломерованими. Отримані дані

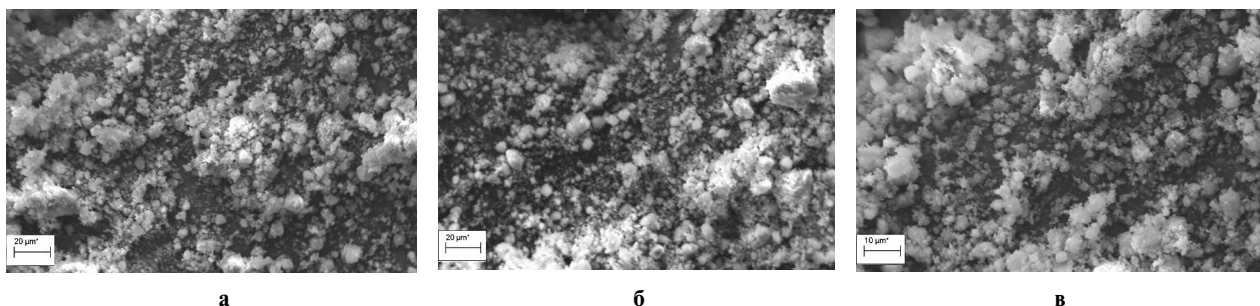


Рис. 2. Морфологія та мікроструктура модифікованих цеолітів катіонами  $\text{Ca}^{2+}$  (а),  $\text{Zn}^{2+}$  (б) та  $\text{Mn}^{2+}$  (в)

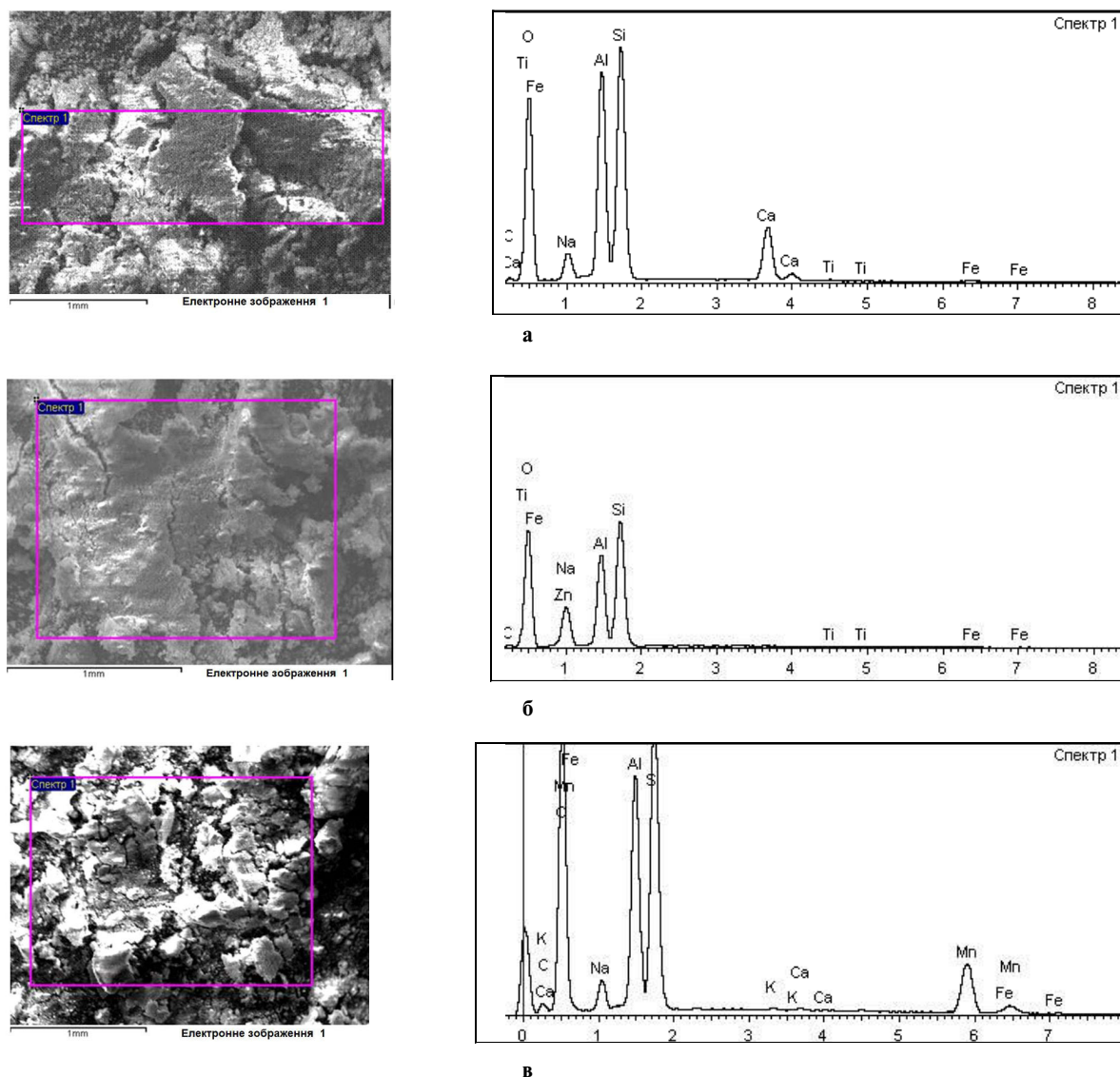


Рис. 3. Мікроструктура та енергодисперсійні рентгенівські спектри модифікованих зразків цеоліту.

Середовище для насичення: а –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , б –  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , в –  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$

свідчать про те, що при модифікуванні морфологія зразків практично не змінюється (рис. 2).

Усереднені результати енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу щодо хімічного складу синтезованих зразків цеоліту надано на рисунках (рис. 3). Встановлено, що кількість адсорбованих цеолітом з 0,45 М розчину катіонів  $\text{Zn}^{2+}$  перевищує кількість одержаних ним в результаті іонного обміну іонів  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$  в 1,5–1,7 та 2–2,5 рази, відповідно.

Поляризаційні дослідження проводили у суспензіях модифікованих цеолітів з концентрацією 1 та 2 г/л (рис. 4, 5). Електрохімічні характеристики сталі 09Г2С після 3 год експозиції вказують на підвищення корозійної тривкості у суспензіях модифікованих цеолітів порівняно з

неінгібованим 0,1%-ним розчином  $\text{NaCl}$ . У роботі [14] показано, що десорбційні властивості досліджених цеолітів зростають у ряду  $\text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ , тому наявність катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  не зумовлює необхідне підвищення корозійної тривкості сталі 09Г2С. Ймовірно, це пов'язано з недостатньою кількістю інгібуючих компонентів як і у модифікованому цеоліті, так і у утвореній суспензії  $\text{Ca}$ -вмісного цеоліту.

Серед досліджених пігментів, цеоліт, модифікований катіонами цинку, проявляє найбільший захисний ефект стосовно сталі 09Г2С, на що вказують значення струмів корозії, які є в  $\sim 2$  рази менші відносно неінгібованого розчину (табл. 1). Очевидно, це пов'язано з тим, що  $\text{Zn}^{2+}$ , адсорбуючись на поверхні сталі, утворює захис-

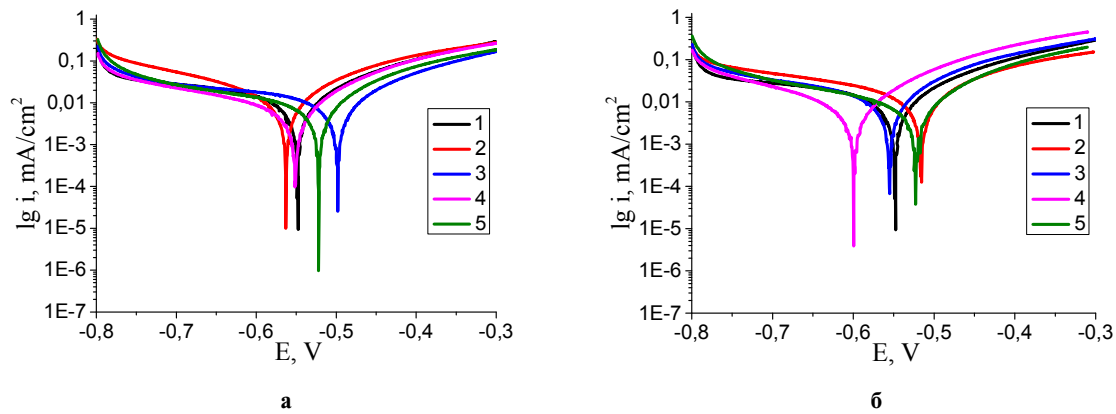


Рис. 4. Поляризаційні криві сталі 09Г2С після 3 год експозиції у: 1 – 0,1% розчині NaCl та у суспензіях цеолітів концентрацією 1 г/л (а) та 2 г/л (б); 2 – вихідний цеоліт; 3 – Ca-цеоліт; 4 – Zn-цеоліт; 5 – Mn-цеоліт

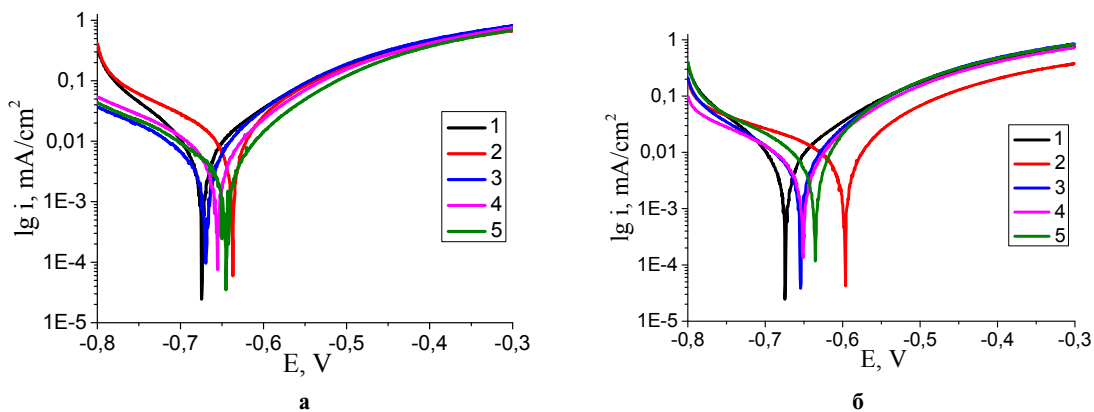


Рис. 5. Поляризаційні криві сталі 09Г2С після 24 год експозиції у: 1 – 0,1% розчині NaCl та у суспензіях цеолітів концентрацією 1 г/л (а) та 2 г/л (б); 2 – вихідний цеоліт; 3 – Ca-цеоліт; 4 – Zn-цеоліт; 5 – Mn-цеоліт

Таблиця 1  
Електрохімічні характеристики сталі 09Г2С після експозиції у 0,1%-ному розчині NaCl та у суспензіях з різною концентрацією цеолітів

Середовище і тип цеоліту	Характеристика			
	експозиція 3 год		експозиція 24 год	
	$E_{\text{cor}}$ , В	$i_{\text{cor}}$ , мА/см <sup>2</sup>	$E_{\text{cor}}$ , В	$i_{\text{cor}}$ , мА/см <sup>2</sup>
(0,1% розчині NaCl)	-0,55	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-0,67	$6,6 \cdot 10^{-3}$
Концентрація цеоліту 1 г/л				
Вихідний цеоліт	-0,56	$6,6 \cdot 10^{-3}$	-0,64	$6,7 \cdot 10^{-3}$
Ca <sup>2+</sup> -цеоліт	-0,50	$5,4 \cdot 10^{-3}$	-0,67	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Zn <sup>2+</sup> -цеоліт	-0,55	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-0,66	$4,8 \cdot 10^{-3}$
Mn <sup>2+</sup> -цеоліт	-0,52	$4,5 \cdot 10^{-3}$	-0,65	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Концентрація цеоліту 2 г/л				
Вихідний цеоліт	-0,52	$6,5 \cdot 10^{-3}$	-0,60	$6,5 \cdot 10^{-3}$
Ca <sup>2+</sup> -цеоліт	-0,56	$5,6 \cdot 10^{-3}$	-0,65	$4,3 \cdot 10^{-3}$
Zn <sup>2+</sup> -цеоліт	-0,60	$3,4 \cdot 10^{-3}$	-0,65	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Mn <sup>2+</sup> -цеоліт	-0,52	$4,2 \cdot 10^{-3}$	-0,63	$4,4 \cdot 10^{-3}$

ну плівку, яка перешкоджає руху агресивних іонів до її поверхні. Захисна дія, Zn-цеоліту зберігається і після 24 год витримування, як і у випадках Ca- та Mn-цеолітів.

Також методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено зразки сталі 09Г2С після 3 та 24 год експозиції в досліджуваних розчинах. Результати показали (рис. 6, 7), що при інгібуванні корозивного розчину Zn-, Mn- та Ca-цеолітом помітні зміни захисного ефекту порівняно з середовищем без інгібітора, при цьому значення модуля імпедансу зразка зростають в 2,3–1,5 та 1,3 рази, відповідно.

Аналіз характеристик еквівалентного кола отриманих у результаті моделювання спектрів електрохімічного імпедансу для зразків сталі 09Г2С показало, що опір перенесення заряду в хлоридному розчині за відсутності інгібітора досить низький та становить  $8,92 \cdot 10^2$  Ом·см<sup>2</sup>. Після введення в корозивний розчин Mn-цеоліту та Zn-цеоліту величина опору перенесенню заряду  $R_{ct}$  зростає в 1,6 та 2,9 рази, відповідно,

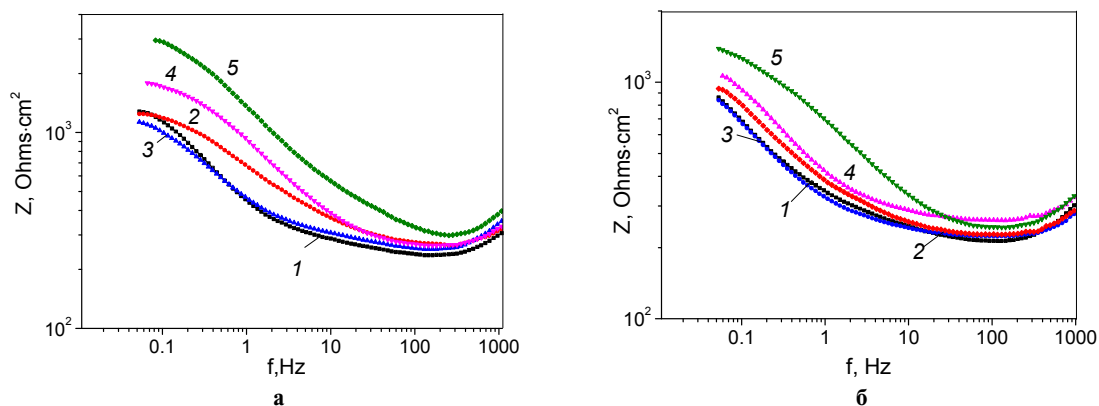


Рис. 6. Залежності модуля імпедансу для сталі 09Г2С після 3 (а) та 24 (б) год витримування в: 1 – 0,1%-ному розчині NaCl та у суспензіях цеолітів концентрацією 2 г/л: 2 – вихідний цеоліт; 3 – Ca-цеоліт; 4 – Mn-цеоліт; 5 – Zn-цеоліт

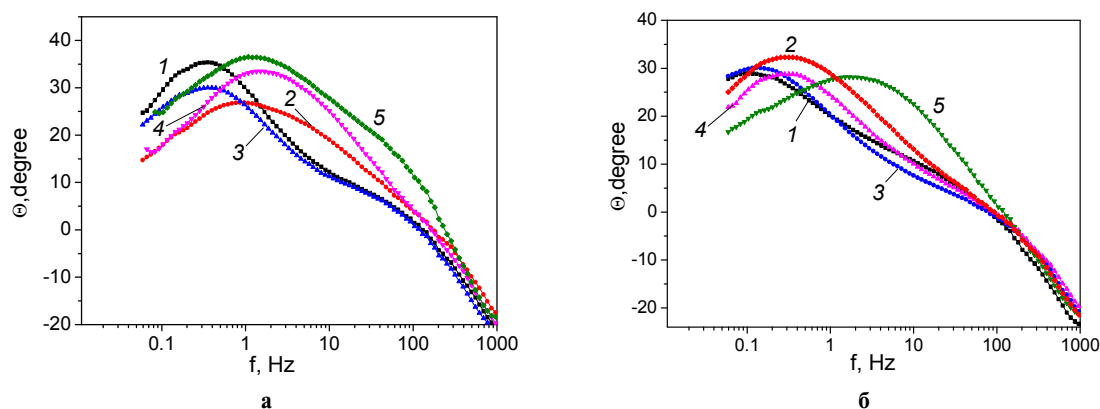


Рис. 7. Імпедансні залежності фазового кута для сталі 09Г2С після 3 (а) та 24 (б) год витримування: 1 – 0,1%-ному розчині NaCl та у суспензіях цеолітів концентрацією 2 г/л: 2 – вихідний цеоліт; 3 – Ca-цеоліт; 4 – Mn-цеоліт; 5 – Zn-цеоліт

Таблиця 2

#### Характеристики еквівалентного кола, отримані моделюванням ЕІС спектрів зразків сталі 09Г2С

Середовище	$R_{ct}, \text{Om} \cdot \text{cm}^2$		$Q(Y_0), \text{c}^n / \text{Om} \cdot \text{cm}^2$		$Q(n)$	
	3 год	24 год	3 год	24 год	3 год	24 год
0,1% NaCl	892,3	423,7	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,69	0,55
0,1% NaCl+2 г/л цеоліт, не модифікований	895,3	724,7	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,64	0,56
0,1% NaCl+2 г/л цеоліт, модифікований Ca	701,8	437,7	$11,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,63	0,61
0,1% NaCl+2 г/л цеоліт, модифікований Mn	1428,6	649,0	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,61	0,67
0,1% NaCl+2 г/л цеоліт, модифікований Zn	2555,4	961,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,56	0,53

що свідчить про формування захисних плівок за участі катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  на поверхні сталі, які сприяють зниженню швидкості корозії металу. Складова елемента сталої фази  $Y_0$  в розчині за використання даних реагентів зменшується, що також вказує на їх адсорбцію (табл. 2). Параметр  $Q(n)$  характеризує ступінь геометричної та енергетичної неоднорідності поверхні металу. Зміну параметра  $Q(n)$  при експозиції у суспензіях модифікованих цеолітів відносно неінгібованого середовища, ймовірно, можна

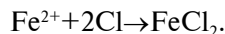
пов'язати з утворенням на сталі захисних плівок за участі катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ . Зменшення величини  $Q(n)$  у випадку витримки сталі 09Г2С в неінгібованому розчині та у розчині з немодифікованим цеолітом внаслідок збільшення тривалості експозиції вказує на зміну неоднорідності поверхні, що ймовірно можна пов'язати з утворенням продуктів корозії на поверхні сталі.

Додавання в контрольний розчин цеоліту, модифікованого катіонами  $\text{Ca}^{2+}$ , не приводить до зменшення електрохімічної активності на

поверхні сталі. Результати спектроскопії електрохімічного імпедансу добре узгоджуються з даними поляризаційних вимірювань.

Після 24 год експозиції у суспензіях модифікованих цеолітів поверхню сталі 09Г2С досліджено методом скануючої електронної мікроскопії та визначено її хімічний склад за допомогою EDX-аналізу (рис. 8, табл. 3). Поверхня сталі 09Г2С володіє розвинутою поверхнею, що вкрита гідроксидно-оксидними шарами. Зокрема, у випадку експозиції у Zn-цеолітній суспензії на поверхні сталі утворюється більш однорідна та щільна захисна плівка.

EDX-аналізом виявлено присутність Ca, Mn та Zn на поверхні сталі 09Г2С, вміст яких збільшується в ряду Са-цеоліт<Mn-цеоліт<Zn-цеоліт. Також на поверхні дослідженого матеріалу виявлено вміст Cl<1 мас.%, що очевидно пов'язано з утворенням хлоридів заліза на сталі після 24 годинної експозиції за реакцією [15]:

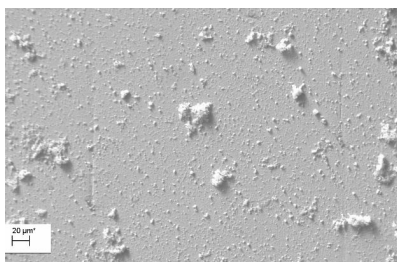


Хімічний склад досліджених цеолітів після 24 год експозиції сталі 09Г2С у суспензіях з концентрацією 2 г/л змінюється порівняно з їх скла-

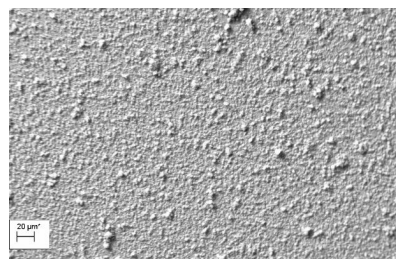
Таблиця 3

**Хімічний склад поверхні сталі 09Г2С після 24 год експозиції у суспензіях модифікованих цеолітів з концентрацією 2 г/л**

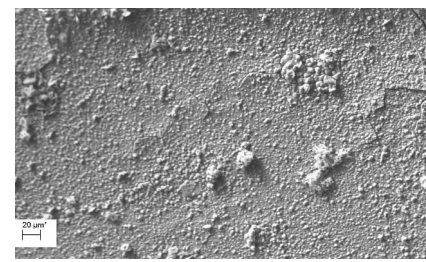
Елемент	Вміст (мас.%)		
	суспензія		
	Са-цеоліт	Zn-цеоліт	Mn-цеоліт
O	9,42	9,09	24,55
Si	0,76	1,37	0,47
Mn	1,09	1,05	1,89
Na	1,99	3,86	–
Fe	86,30	76,14	72,37
Cl	0,36	0,93	0,72
Ca	0,08	–	–
Zn	–	7,56	–



а



б



в

Рис. 8. СЕМ-зображення поверхні сталі 09Г2С після 24 год експозиції у суспензіях модифікованих цеолітів з концентрацією 2 г/л: а – Са-цеоліт; б – Zn-цеоліт; в – Mn-цеоліт

дом, отриманим внаслідок модифікації [14], що підтверджує іонообмін кальцію, цинку та мангану з  $\text{Na}^+$  (табл. 4) за рахунок зменшення їх концентрації. Співвідношення Si/Al досліджених цеолітів після експозиції сталі 09Г2С у суспензіях не змінилося, та становить 1,33, 1,45 та 1,47 для Са-, Mn- і Zn-вмісних цеолітів, відповідно. Це вказує на стабільність цеолітного каркаса, та ще раз підтверджує, що участь у реакціях беруть обмінні (позакаркасні) іони.

Таблиця 4

**Хімічний склад цеолітів після модифікації (1) та склад модифікованих цеолітів після 24 год експозиції сталі 09Г2С у їхніх суспензіях з концентрацією 2 г/л (2)**

Елемент	Вміст (мас.%)					
	суспензія					
	Са-цеоліт		Zn-цеоліт		Mn-цеоліт	
	1	2	1	2	1	2
O	53.01	53.13	47.67	48.01	49.13	52.62
Na	3.07	3.64	4.17	4.35	2.46	3.88
Al	14.55	15.19	12.49	13.43	10.65	14.06
Si	19.06	20.17	18.23	19.8	14.97	20.44
Ca	6.15	5.80	–	–	0.12	–
Mn	–	–	–	–	7.66	7.37
Fe	0.51	1.8	0.51	0.74	0.48	1.63
Zn	–	–	14.22	13.67	–	–
C	3.65	–	4.67	–	14.38	–
K	–	0.27	–	–	0.14	–
Ti	–	–	0.16	–	–	–

### Висновки

Таким чином, корозійна тривкість сталі 09Г2С збільшується за додавання в 0,1%-ний розчин NaCl цеолітів, модифікованих за допомогою рідкофазного іонного обміну. Протикорозійна дія цеолітів, що містять катіони двовалентних металів, зростає у ряду Са-цеоліт<Mn-цеоліт<Zn-цеоліт, що пов'язано з їх десорбційними властивостями та здатністю катіонів до

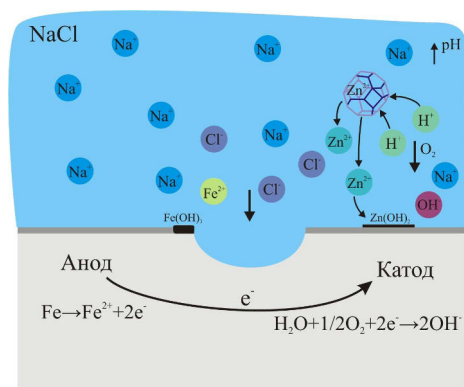


Рис. 9. Схематичне зображення захисного механізму цеоліту, збагаченого цинком

інтеркаляційного осадження в нанопорах цеоліту, а також утворенням малорозчинних та нерозчинних оксидно-гідроксидних шарів на металі за механізмом, наведеним на рис. 9.

#### Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в межах проєкту № 2020.02/0063 «Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів».

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Marcus Ph. Corrosion mechanisms in theory and practice. – New York: Marcel Dekker Inc., 2002. 768 p.
2. Alibakhshi E., Ghasemi E., Mahdavian M. Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment // *Prog. Org. Coat.* – 2014. – Vol.77. – P.1155-1162.
3. Zubielewicz M., Gnot W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings // *Prog. Org. Coat.* – 2004. – Vol.49. – P.358-371.
4. Protective properties of alkyd coatings inhibited by complex zeolite-phosphate pigment / Zin I.M., Kornii S.A., Kytsya A.R., Bilyi L.M., Danylyak M.-O.M., Lyutyi P.Ya. // *Mater. Sci.* – 2020. – Vol.56. – No. 2. – P.284-289.
5. Cheng X., Wang Zh., Yan Yu. Corrosion-resistant zeolite coatings by in situ crystallization // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2001. – Vol.4. – No. 5. – P.B23-B26.
6. Zeolites as reservoirs for Ce(III) as passivating ions in anticorrosion paints / Roselli S., Deya C., Revuelta M., Di Sarli A.R., Romagnoli R. // *Corros. Rev.* – 2018. – Vol.36. – No. 3. – P.305-322.
7. Rassouli L., Naderi R., Mahdavian M. Study of the active corrosion protection properties of epoxy ester coating with zeolite nanoparticles doped with organic and inorganic inhibitors // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2018. – Vol.85. – P.207-220.
8. Rotella G., Candamano S. Fabrication and characterization of zeolite coatings on aluminum and magnesium alloys // *Int. J. Eng. Sci. Technol.* – 2020. – Vol.23. – No. 5. – P.1273-1278.
9. pH-Responsive zeolitic imidazole framework nanoparticles with high active inhibitor content for self-healing anticorrosion coatings / Yang S., Wang J., Mao W., Zhang D., Guo Y., Song Y., Wang J.-P., Qi T., Lia G.L. // *Colloids Surf. A.* – 2018. – Vol.555. – P.18-26.
10. Synergistic protection against corrosion of AA2024-T3 by sol-gel coating modified with La and Mo-enriched zeolites / Dias S.A.S., Lamaka S.V., Diamantino T.C., Ferreira M.G.S. // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – Vol.161. – No. 4. – P.C215-C222.
11. Corrosion inhibition of a sol-gel coating modified with cobalt enriched zeolite on AA2024-T3 aluminum alloy / Xue B., Zong X., Wang C., Zhang H., Luo J. // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2019. – Vol.14. – P.10966-10982.
12. Preparation of corrosion inhibitor loaded zeolites and corrosion resistance of carbon steel in simulated concrete pore solution / Yang H., Li W., Liu X., Liu A., Hang P., Ding R., Li T., Zhang Yu., Wang W., Xiong Ch. // *Constr. Build. Mater.* – 2019. – Vol.225. – P.90-98.
13. Protective properties of mechanochemically fabricated zeolite/phosphate anticorrosion pigments for paint coatings / Korniy S.A., Zin I.M., Danyliak M.-O.M., Khlopyk O.P., Protsenko V.S., Bilyi L.M., Holovchuk M.Ya., Zin Ya.I. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2021. – No. 3. – P.107-112.
14. Модифікування синтетичного цеоліту катіонами металів для підвищення його протикорозійної ефективності / Корній С.А., Зінь І.М., Хлопик О.П., Головчук М.Я., Даниляк М.-О.М., Галайчак С.А. // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2021. – Т.57. – № 1. – С.103-110.
15. Loto R.T. Pitting corrosion resistance and inhibition of lean austenitic stainless steel alloys // *Austenitic stainless steels – new aspects.* – IntechOpen, 2017. – P.147-170.

Надійшла до редакції 07.09.2021

## THE INHIBITORY PROPERTIES OF ION-MODIFIED ZEOLITE FOR PRIMING PAINT COATINGS

M.-O.M. Danyliak <sup>a</sup>, I.M. Zin <sup>a,b</sup>, O.P. Khlopyk <sup>a</sup>,  
M.Ya. Holovchuk <sup>a</sup>, S.A. Korniy <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

<sup>b</sup> Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

\* e-mail: korniy\_sergiy@ukr.net

The anticorrosion environmentally friendly pigments based on synthetic zeolite for paint coatings were obtained by liquid-phase ion exchange method. Zeolite was modified with zinc, calcium and manganese ions. The corrosion resistance of 09G2C steel in 0.1% NaCl solution and in suspensions of modified zeolite was investigated by potentiodynamic polarization method. It was shown that the use of zeolite modified with cations of divalent metals contributes to the reduction of corrosion currents. It was found that the zeolite modified with zinc cations exhibits the most anticorrosion effect relative to 09G2C steel, as indicated by the values of corrosion currents (which are ~2 times smaller than in the non-inhibited solution) and the results of electrochemical impedance spectroscopy. The surface morphology of 09G2S steel after exposure to the inhibited media was determined by scanning electron microscopy. Protection mechanism of the modified zeolite was suggested.

**Keywords:** anticorrosion pigments; zeolite; divalent metals; steel 09G2S; liquid-phase ion exchange; electrochemical impedance spectroscopy; scanning electron microscopy.

### REFERENCES

- Marcus P. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. New York: Marcel Dekker Inc.; 2002. 768 p. doi: 10.1201/9780203909188.
- Alibakhshi E, Ghasemi E, Mahdavian M. Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment. *Prog Org Coat*. 2014; 77: 1155-1162. doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.03.027.
- Zubielewicz M, Gnot W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. *Prog Org Coat*. 2004; 49: 358-371. doi: 10.1016/j.porgcoat.2003.11.001.
- Zin IM, Kornii SA, Kytsya AR, Bilyi LM, Danylyak MOM, Lyutyi PYa. Protective properties of alkyd coatings inhibited by complex zeolite-phosphate pigment. *Mater Sci*. 2020; 56: 284-289. doi: 10.1007/s11003-020-00427-9.
- Cheng X, Wang Z, Yan Y. Corrosion-resistant zeolite coatings by in situ crystallization. *Electrochem Solid State Lett*. 2001; 4(5): B23-B26. doi: 10.1149/1.1359396.
- Roselli S, Deya C, Revuelta M, Di Sarli AR, Romagnoli R. Zeolites as reservoirs for Ce(III) as passivating ions in anticorrosion paints. *Corros Rev*. 2018; 36(3): 305-322. doi: 10.1515/corrrev-2017-0090.
- Rassouli L, Naderi R, Mahdavian M. Study of the active corrosion protection properties of epoxy ester coating with zeolite nanoparticles doped with organic and inorganic inhibitors. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2018; 85: 207-220. doi: 10.1016/j.jtice.2017.12.023.
- Rotella G, Candamano S. Fabrication and characterization of zeolite coatings on aluminum and magnesium alloys. *Int J Eng Sci Technol*. 2020; 23: 1273-1278. doi: 10.1016/j.jestech.2020.03.008.
- Yang S, Wang J, Mao W, Zhang D, Guo Y, Song Y, et al. pH-Responsive zeolitic imidazole framework nanoparticles with high active inhibitor content for self-healing anticorrosion coatings. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2018; 555: 18-26. doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.06.035.
- Dias SAS, Lamaka SV, Diamantino TC, Ferreira MGS. Synergistic protection against corrosion of AA2024-T3 by sol-gel coating modified with La and Mo-enriched zeolites. *J Electrochem Soc*. 2014; 161(4): C215-C222. doi: 10.1149/2.064404jes.
- Xue B, Zong X, Wang C, Zhang H, Luo J. Corrosion inhibition of a sol-gel coating modified with cobalt enriched zeolite on AA2024-T3 aluminum alloy. *Int J Electrochem Sci*. 2019; 14: 10966-10982. doi: 10.20964/2019.12.10.
- Yang H, Li W, Liu X, Liu A, Hang P, Ding R, et al. Preparation of corrosion inhibitor loaded zeolites and corrosion resistance of carbon steel in simulated concrete pore solution. *Constr Build Mater*. 2019; 225: 90-98. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.141.
- Korniy SA, Zin IM, Danyliak MOM, Khlopyk OP, Protsenko VS, Bilyi LM, et al. Protective properties of mechanochemically fabricated zeolite/phosphate anticorrosion pigments for paint coatings. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (3): 107-112. doi: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-107-112.
- Korniy SA, Zin IM, Khlopyk OP, Holovchuk MYa, Danyliak MOM, Halaichak SA. Modification of synthetic zeolite by metal cations to increase its corrosion efficiency. *Fiz Khim Mech Mater*. 2021; 57(1): 103-110.
- Loto RT. Pitting corrosion resistance and inhibition of lean austenitic stainless steel alloys. In: Borek W, Tanski T, Brytan Z, editors. *Austenitic Stainless Steels*. IntechOpen; 2017. doi: 10.5772/intechopen.70579.