

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.048>

УДК 620.197.3

М.-О.М. Даниляк, <https://orcid.org/0000-0003-0688-8146>

С.А. Корній, <https://orcid.org/0000-0003-3998-2972>

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, Україна

E-mail: korniy_sergiy@ukr.net

Нові екологічно безпечні протикорозійні пігменти на основі монтморилоніту

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Хомою

Нові екологічно безпечні протикорозійні пігменти на основі природного іонообмінного мінералу монтморилоніту, збагаченого катіонами цинку, отримано рідкофазним іонообмінним методом. Показано, що вміст цинку у модифікованому монтморилоніті зростає з підвищенням концентрації $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ розчину. Електрохімічними методами встановлено, що отримані пігменти на основі модифікованого монтморилоніту покращують корозійну тривкість алюмінієвого сплаву Д16Т у середовищі кислого дощу. Найвищий протикорозійний ефект проявляє Zn-монтморилоніт, отриманий модифікацією 0,5 М розчином $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Встановлено, що ступінь захисту для сплаву Д16Т у середовищі кислого дощу з Zn-монтморилонітом становить близько 90 %.

Ключові слова: монтморилоніт, іонообмінні мінерали, алюмінієвий сплав, корозія, протикорозійний пігмент, ефективність інгібування.

Вступ. Лакофарбові покриття найпоширеніші та економічно вигідні матеріали для підвищення корозійної тривкості металоконструкцій. Вони містять пігменти, які призначені для обмеження процесів електрохімічної корозії, таким чином забезпечується їх довготривалий протикорозійний захист [1, 2]. Найефективніші пігменти — це сполуки, що містять шестивалентний хром Cr^{6+} , але вони токсичні і канцерогенні, що обмежує їх застосування [3]. Екологічно безпечною альтернативою шкідливим хроматним сполукам є іонообмінні природні мінерали, наприклад, гідротальцити [4], цеоліти [5] чи бентоніти [6] тощо. Основа таких пігментів — іонообмінні мінерали, які слугують контейнерами для заповнення інгібіторами корозії. Вивільнення інгібіторів корозії з контейнерів ініціюється наявністю агресивних іонів, що сприяє подальшому процесу іонообміну або змінам локального рН [7]. Бентоніт, в основі якого є мінерал монтморилоніт,

Цитування: Даниляк М.-О.М., Корній С.А. Нові екологічно безпечні протикорозійні пігменти на основі монтморилоніту. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2024. № 4. С. 48—54. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.048>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

ніт, — це один з відомих природних іонообмінників [8], а його поклади знаходяться по всій території України. Монтморилоніт — це глинистий мінерал з загальною формулою $(\frac{1}{2}\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_4[(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Він має шарувату силікатну структуру 2:1, що складається з двох шарів кремнієвого тетраедра гексагональної симетрії та одного шару ромбоєдричного алюмінієвого октаедра [9]. Катіони Na^+ і Ca^{2+} містяться у міжшаровому просторі монтморилоніту, вони здатні замінюватися іншими органічними та неорганічними сполуками з інгібувальною здатністю.

Мета даної роботи — отримання екологічно безпечних протикорозійних пігментів на основі монтморилоніту, модифікованого катіонами цинку, та оцінка їх ефективності для підвищення корозійної тривкості алюмінієвого сплаву Д16Т у середовищі кислого дощу.

Матеріали та методи. Для одержання протикорозійних пігментів використовували монтморилоніт, отриманий з бентоніту Ільницького родовища Закарпатської області (Україна), який наданий для проведення досліджень ТОВ “Лігніт +” (с. Ільниця). Монтморилоніт отримували з бентоніту методом седиментації грубодисперсної фази [10]. Його модифікацію проводили методом рідкофазного іонного обміну з 0,05; 0,1 та 0,5 М розчинів $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при постійному перемішуванні протягом 1 год за температури навколишнього середовища.

Елементний склад і морфологію поверхні вихідного та модифікованого монтморилоніту, а також сплаву Д16Т вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP з системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Корозійну тривкість сплаву Д16Т досліджували у розчині синтетичного кислого дощу [11] без та з монтморилонітними пігментами (з концентрацією 2 г/л) методами потенціодинамічної поляризації та електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) за допомогою потенціостата-аналізатора частотного відгуку Versa STAT 3. Триелектродна комірка містила електрод порівняння Ag/AgCl , допоміжний платиновий та робочий електрод — алюмінієвий сплав Д16Т. Швидкість сканування потенціалу під час потенціодинамічної поляризації становила 2 мВ/с. EIS-дослідження виконували в діапазоні частот 10000—0,01 Гц з амплітудою прикладеного сигналу 10 мВ.

Результати та їх обговорення. Аналіз морфології та дисперсності вихідного монтморилоніту (рис. 1) показав наявність пластинчастих агломератів з прилиплими одна до одної дисперсними частинками. Морфологія Zn -монтморилоніту внаслідок модифікації зазнає певної конгломерації. За допомогою EDX-аналізу встановлено хімічний склад монтморилоніту (мас. %): О — 45,12; Na — 0,21; Mg — 1,28; Al — 10,81; Si — 30,79; Fe — 10,43; Ca — 1,35. Внаслідок модифікації монтморилоніту методом рідкофазного іонного обміну відбувається обмін катіонів Zn^{2+} з обмінними катіонами Ca^{2+} та Na^+ природного монтморилоніту, а його вміст зростає з підвищенням концентрації нітратного розчину (табл. 1).

На рис. 2 наведено поляризаційні залежності сплаву Д16Т після 24 год експозицій у середовищі кислого дощу без та з пігментами на основі Zn -монтморилоніту (табл. 2). Інгібувальний вплив Zn -монтморилоніту зростає з підвищенням концентрації розчину, з якого його отримували, а найвищу протикорозійну дію проявляє монтморилоніт, збагачений катіонами цинку за використання 0,5 М розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Такий ефект зумовлений підвищенням вмістом катіонів Zn^{2+} у міжшаровому просторі алюмосилікатної структури монтморилоніту. Корозійна тривкість сплаву Д16Т зростає у 8—14 разів порівняно з розчином без пігментів після 24 год експозиції, а ступінь захисту становить ~87—93 % залежно від

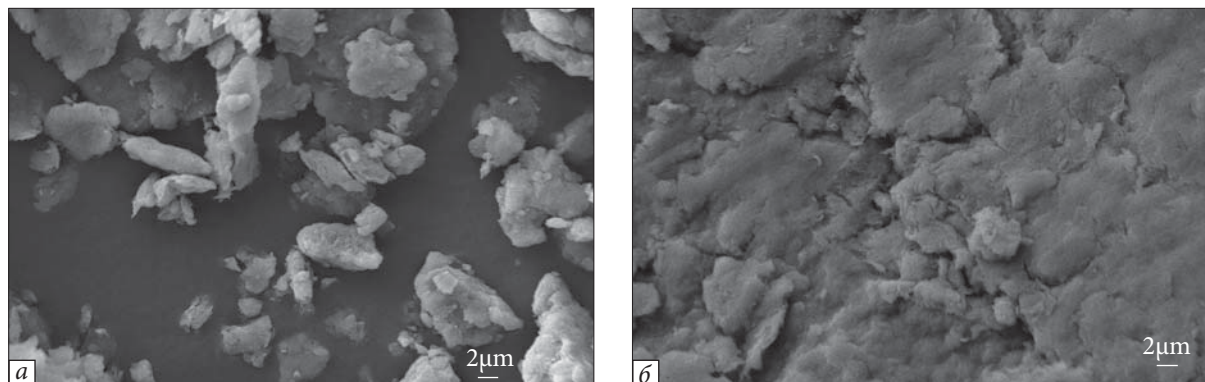


Рис. 1. СЕМ-зображення частинок вихідного (а) та модифікованого монтморилоніту, отриманого з 0,5 М розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (б)

кількості інтеркальованих катіонів Zn-монтморилоніту. Відомо [12], що катіони Zn^{2+} є ефективними катодними інгібіторами, які утворюють нерозчинні $\text{Zn}(\text{OH})_2$ гідроксиди на поверхні металу в хлоридвмісних розчинах.

Результати поляризаційних досліджень сплаву корелюють з даними, отриманими методом ЕІС (рис. 3 та 4, табл. 3). Zn-монтморилоніт, отриманий з цинкнітратного розчину вищої концентрації, підвищує величину низькочастотного імпедансу сплаву Д16Т у розчині кислого дощу після 24 год експозиції. Максимальний опір перенесенню заряду проявляється при Zn-монтморилоніті, одержаному з 0,5 М розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Захисна дія отриманих пігментів полягає у виділенні катіонів Zn^{2+} з монтморилонітних контейнерів з

Таблиця 1. Хімічний склад модифікованого монтморилоніту

Концентрація розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, М	Вміст, мас. %							
	O	Na	Mg	Al	Si	Fe	Zn	Ca
0,5	40,48	0,41	1,00	11,60	33,58	10,02	2,66	0,25
0,1	45,08	0,49	1,01	10,71	28,51	11,87	2,00	0,33
0,05	56,63	0,46	0,98	9,82	25,09	5,03	1,84	0,17

Таблиця 2. Електрохімічні характеристики сплаву Д16Т після 24 год експозиції у розчині кислого дощу без та з монтморилонітом

Середовище	E_{cor} , В	i_{cor} , А/см ²	Z, %
Розчин кислого дощу	-0,44	$9,2 \cdot 10^{-7}$	14,13 86,96 86,96 92,83
Вихідний бентоніт	-0,46	$7,9 \cdot 10^{-7}$	
Zn-бентоніт 0,05 М	-0,33	$1,2 \cdot 10^{-7}$	
Zn-бентоніт 0,1 М	-0,34	$1,2 \cdot 10^{-7}$	
Zn-бентоніт 0,5 М	-0,27	$6,6 \cdot 10^{-8}$	

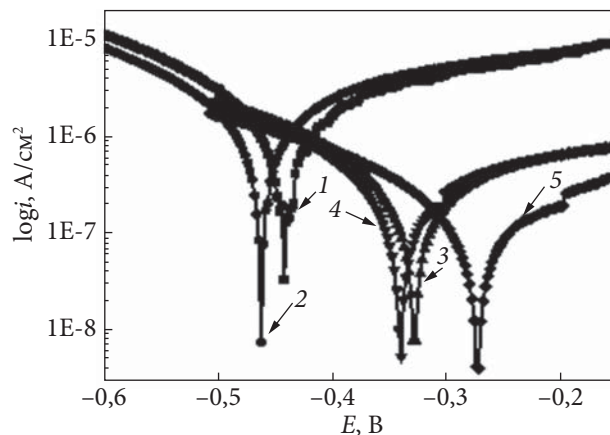


Рис. 2. Поляризаційні залежності сплаву Д16Т після 3 год експозиції у розчині кислого дощу: 1 — без пігмента; 2 — з вихідним монтморилонітом; з Zn-монтморилонітом, отриманим з: 3 — 0,05 М; 4 — 0,1 М; 5 — 0,5 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

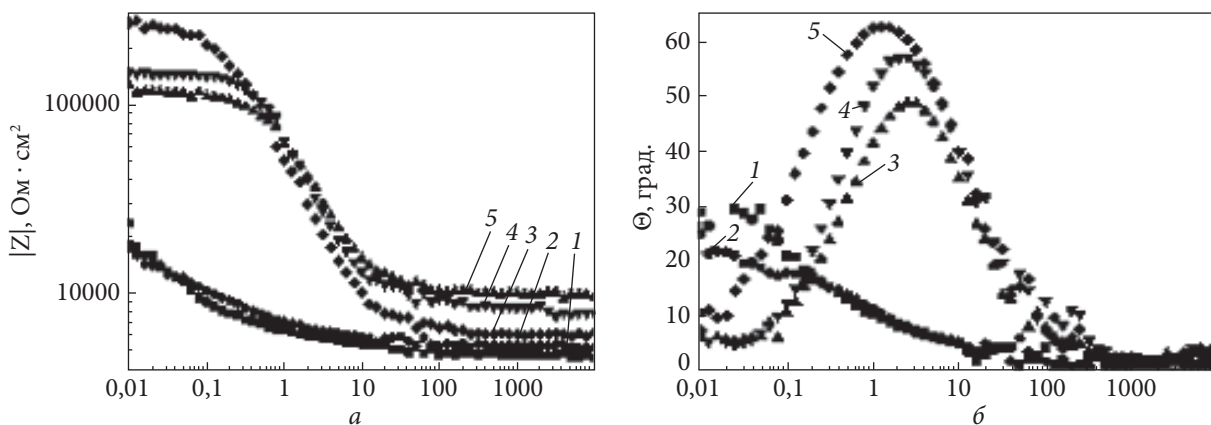


Рис. 3. Діаграми Боді сплаву Д16Т після 24 год експозиції у розчині кислого дощу: 1 — без пігмента; 2 — з вихідним монтморилонітом; з Zn-монтморилонітом, отриманим з: 3 — 0,05 М; 4 — 0,1 М; 5 — 0,5 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

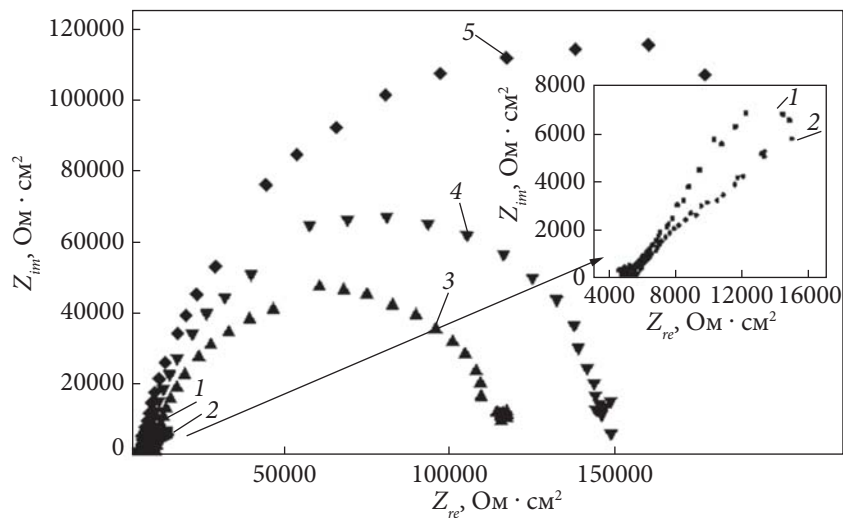


Рис. 4. Діаграми Найквіста сплаву Д16Т після 24 год експозиції у розчині кислого дощу: 1 — без пігмента; 2 — з вихідним монтморилонітом; з Zn-монтморилонітом, отриманим з: 3 — 0,05 М; 4 — 0,1 М; 5 — 0,5 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Таблиця 3. ЕІС-характеристики сплаву Д16Т після 24 год експозиції у розчині кислого дощу з монтморилонітом

Середовище	R_s , Ом	R_c , Ом·см ²	$\frac{CPE_c}{c^n \cdot \text{Ом} \cdot \text{см}^2}$	R_{ct} , Ом·см ²	$\frac{CPE_{dp}}{c^n \cdot \text{Ом} \cdot \text{см}^2}$	Z, %
Розчин кислого дощу	4685	3995	$1,30 \cdot 10^{-4}$	32829	$1,56 \cdot 10^{-4}$	—
Вихідний монтморилоніт	5286	20552	$1,73 \cdot 10^{-4}$	18711	$9,40 \cdot 10^{-4}$	—
Zn-монтморилоніт 0,05 М	9710	2537	$2,08 \cdot 10^{-6}$	109200	$8,18 \cdot 10^{-7}$	69,94
Zn-монтморилоніт 0,1 М	8111	3463	$9,66 \cdot 10^{-7}$	138470	$1,48 \cdot 10^{-6}$	76,29
Zn-монтморилоніт 0,5 М	6034	5157	$2,84 \cdot 10^{-6}$	261610	$7,84 \cdot 10^{-7}$	87,45

Примітка: R_s , R_c , R_{ct} — опір розчину, опір захисної плівки, опір перенесення заряду відповідно; CPE_c та CPE_{dl} — елементи постійної фази захисної плівки та подвійного шару, відповідно; Z — ступінь захисту.

наступною взаємодією з OH^- -аніонами, що зумовлює утворення нерозчинних гідроксидів $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на поверхні інтерметалічних включень алюмінієвого сплаву. На діаграмах Боде, що відповідають сплаву Д16Т у розчині кислого дощу без пігментів, показано пік у низькочастотній області, який відповідає перебігу електрохімічних реакцій, а наявність високочастотного піку після перших 24 год експозиції у середовищі з пігментом свідчить про утворення захисної плівки.

Діаграми Найквіста мають вигляд пів кола, це свідчить про те, що швидкість електрохімічного процесу визначається стадією перенесення заряду. Їхній діаметр збільшується залежно від Zn-монтморилоніту, що також свідчить про формування захисних плівок, які сприяють гальмуванню корозії.

Висновки. Використання пігменту Zn-монтморилоніту, отриманого методом рідкофазного іонного обміну, підвищує корозійну тривкість сплаву Д16Т у середовищі кислого дощу. Інгібувальний ефект Zn-монтморилоніту зростає з підвищенням концентрації $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ розчину, яким проводили модифікацію. Найвищу захисну дію проявляє монтморилоніт, отриманий модифікацією 0,5 М розчином $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, що пов'язано з підвищеним вмістом катіонів Zn^{2+} у міжшаровому просторі алюмосилікатних шарів монтморилоніту. Інгібувальний ефект Zn-монтморилоніту полягає у поступовому виділенні катіонів Zn^{2+} з монтморилонітних контейнерів, які взаємодіючи з аніонами OH^- утворюють гідроксиди цинку на поверхні інтерметалічних включень алюмінієвого сплаву. За електрохімічними дослідженнями ступінь захисту алюмінієвого сплаву Д16Т у середовищі кислого дощу з Zn-монтморилонітом становить близько 90 %. Таким чином, природний іонообмінний мінерал-монтморилоніт є перспективним матеріалом для отримання нових екологічно безпечних пігментів з протикорозійними властивостями для лакофарбових покриттів, які можуть забезпечити довготривалий захист металевих виробів.

Робота виконана в межах проєкту «Розроблення полімерних покриттів з використанням модифікованих іонообмінних мінералів для протикорозійного захисту металлоконструкцій енергетики та транспорту» (грант НАН України дослідницьким лабораторіям / групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки у 2024-2025 рр., 0124U002076).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Mohammadi I., Izadi M., Shahrabi T., Fathi D., Fateh A. Enhanced epoxy coating based on cerium loaded Na-montmorillonite as active anti-corrosive nanoreservoirs for corrosion protection of mild steel: Synthesis, characterization, and electrochemical behavior. *Prog. Org. Coat.* 2019. **131**. P. 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.016>
2. Lyon S.B. Bingham R., Mills D.J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. *Prog. Org. Coat.* 2017. **102**. P. 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>
3. Vega J.M., Granizo N., Simancas J., Díaz I., Morcillo M., de la Fuente D. Exploring the corrosion inhibition of aluminium by coatings formulated with calcium exchange bentonite. *Prog. Org. Coat.* 2017. **111**. P. 273–282. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.046>
4. Álvarez D., Collazo A., Hernández M., Ramón Nóvoa X., Pérez C. Corrosion protective properties of hydrotalcites doped hybrid sol–gel coatings on aluminium substrates. *Mater. Sci. Forum.* 2010. 636–637. P. 996–1003. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.996>
5. Korniy S., Zin I., Danyliak M. O., Khlopyk O., Datsko B., Holovchuk M. Aluminium alloy corrosion inhibition by composite pigment based on nanoporous synthetic zeolite and zinc dihydrogen phosphate. *Appl. Nanosci.* 2023. **13**. P. 7257–7266. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02888-1>
6. Williams G., McMurray H.N., Loveridge M.J. Inhibition of corrosion-driven organic coating disbondment on galvanised steel by smart release group II and Zn(II)-exchanged bentonite pigments. *Electrochim. Acta.* 2010. **55**, Iss. 5. P. 1740–1748. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.059>
7. Williams G., Geary S., McMurray H.N. Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins. *Corros. Sci.* 2012. **57**. P. 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.024>
8. Egloffstein Th. A. Natural bentonites — influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotext. Geomembr.* 2001. **19**, Iss. 7. P. 427–444. [https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(01\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(01)00017-6)
9. Chen L., Zhao Yu., Chen T., Bai H., Zhang T., Li H., An Q., Song Sh. Correlation of aspect ratio of montmorillonite nanosheets with the colloidal properties in aqueous solutions. *Results Phys.* 2019. **15**. P. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102526>
10. Kochubei V., Yaremchuk Ya., Malovanyy M., Yaholnyk S., Slyuzar A. Perspectives of treatment of water environments from pollutants with ultrasound-activated bentonites. *Chem. Chem. Technol.* 2023. **17**, No. 4. P. 870–877. <https://doi.org/10.23939/chcht17.04.870>
11. Korniy S.A., Zin I.M., Khlopyk O.P., Tymus M.B., Holovchuk M. Ya. Influence of a phosphate–nitrate composition on the corrosion of mechanically activated aluminum alloy. *Mater. Sci.* 2022. **57**. P. 284–290. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00543-0>
12. Danyliak M.-O., Korniy S.A. Corrosion inhibition of aluminum alloy by eco-friendly composition based on gum arabic and zinc acetate. *Mater. Sci.* 2023. **59**. P. 83–90. <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00747-6>

Надійшло до редакції 24.04.2024

REFERENCES

1. Mohammadi, I., Izadi, M., Shahrabi, T., Fathi, D. & Fateh, A. (2019). Enhanced epoxy coating based on cerium loaded Na-montmorillonite as active anti-corrosive nanoreservoirs for corrosion protection of mild steel: Synthesis, characterization, and electrochemical behavior. *Prog. Org. Coat.*, 131, pp. 119-130. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.016>
2. Lyon, S. B. Bingham, R. & Mills, D. J. (2017). Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. *Prog. Org. Coat.*, 102, pp. 2-7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>
3. Vega, J. M., Granizo, N., Simancas, J., Díaz, I., Morcillo, M. & de la Fuente, D. (2017). Exploring the corrosion inhibition of aluminium by coatings formulated with calcium exchange bentonite. *Prog. Org. Coat.*, 111, pp. 273-282. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.046>
4. Álvarez, D., Collazo, A., Hernández, M., Ramón Nóvoa, X. & Pérez, C. (2010). Corrosion protective properties of hydrotalcites doped hybrid sol–gel coatings on aluminium substrates. *Mater. Sci. Forum.*, 636-637, pp. 996-1003. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.996>

5. Korniy, S., Zin, I., Danyliak, M. O., Khlopyk, O., Datsko, B. & Holovchuk, M. (2023). Aluminium alloy corrosion inhibition by composite pigment based on nanoporous synthetic zeolite and zinc dihydrogen phosphate. *Appl. Nanosci.*, 13, pp. 7257-7266. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02888-1>
6. Williams, G., McMurray, H. N. & Loveridge, M. J. (2010). Inhibition of corrosion-driven organic coating disbondment on galvanised steel by smart release group II and Zn(II)-exchanged bentonite pigments. *Electrochim. Acta.*, 55, Iss. 5, pp.1740-1748. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.059>
7. Williams, G., Geary, S. & McMurray, H. N. (2012). Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins. *Corros. Sci.*, 57, pp. 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.024>
8. Egloffstein, Th. A. (2001). Natural bentonites - influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotext. Geomembr.*, 19, Is. 7, pp. 427-444. [https://doi.org/10.1016/S0266-1144\(01\)00017-6](https://doi.org/10.1016/S0266-1144(01)00017-6)
9. Chen, L., Zhao, Yu., Chen, T., Bai, H., Zhang, T., Li, H., An, Q. & Song, Sh. (2019). Correlation of aspect ratio of montmorillonite nanosheets with the colloidal properties in aqueous solutions. *Results Phys.*, 15, pp. 102526. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102526>
10. Kochubei, V., Yaremchuk, Ya., Malovanyy, M., Yaholnyk, S. & Slyuzar, A. (2023). Perspectives of treatment of water environments from pollutants with ultrasound-activated bentonites. *Chem. Chem. Technol.*, 17, No. 4, pp. 870-877. <https://doi.org/10.23939/chcht17.04.870>
11. Korniy, S. A., Zin, I. M., Khlopyk, O. P., Tymus, M. B. & Holovchuk, M. Ya. (2022). Influence of a phosphate-nitrate composition on the corrosion of mechanically activated aluminum alloy. *Mater. Sci.*, 57, pp. 284-290. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00543-0>
12. Danyliak, M.-O. & Korniy, S. A. (2023). Corrosion inhibition of aluminum alloy by eco-friendly composition based on gum arabic and zinc acetate. *Mater. Sci.*, 59, pp. 83-90. <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00747-6>

Received 24.04.2024

M.-O.M. Danyliak, <https://orcid.org/0000-0003-0688-8146>

S.A. Korniy, <https://orcid.org/0000-0003-3998-2972>

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

E-mail: korniy_sergiy@ukr.net

NEW ECO-FRIENDLY ANTI-CORROSION PIGMENTS BASED ON MONTMORILLONITE

New eco-friendly anti-corrosion pigments based on montmorillonite enriched with zinc cations were obtained by the liquid phase ion exchange method. It was shown that zinc content in modified montmorillonite increases with increasing concentration of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution. It has been established that montmorillonite-based pigments enriched with zinc cations increase corrosion resistance of D16T alloy in acid rain environment by electrochemical methods. Zn-montmorillonite obtained by modification with a 0.5 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution shows the highest anti-corrosion effect. It was found that the degree of protection of aluminum alloy D16T in acid rain environment using Zn-montmorillonite was approximately 90%.

Keywords: *montmorillonite, ion-exchange minerals, aluminium alloy, corrosion, anti-corrosion pigment, inhibition efficiency.*