

УДК 620.197

## ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ СТАЛІ КОМПОЗИЦІЙНИМ ПІГМЕНТОМ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ ТА МОНОКАЛЬЦІЙ ФОСФАТУ

С. А. КОРНІЙ<sup>1</sup>, І. М. ЗІНЬ<sup>1,2</sup>, М.-О. М. ДАНИЛЯК<sup>1</sup>,  
О. П. ХЛОПІК<sup>1</sup>, Б. М. ДАЦКО<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено захисні властивості композиційного протикорозійного пігменту на основі синтетичного цеоліту та монокальцій фосфату, одержаного механохімічним синтезом, на поверхні низьколегованої вуглецевої сталі 09Г2С. Встановлено, що після механічного диспергування пігменту в кульовому млині впродовж 1 h за швидкості обертання помольного циліндра 200 rpm зберігається кристалічна структура цеоліту з частковим утворенням у ньому аморфної фази. На основі рентгеноструктурних досліджень зроблено припущення, що під час синтезу фосфати інтеркалюють у нанопори цеоліту. Методами потенціодинамічної поляризації та імпедансної спектроскопії вивчено корозійну тривкість сталі у 0,1% розчині NaCl та у витяжках синтезованих цеолітів різного складу. Виявлено, що синтезований пігмент проявляє інгібувальну дію до корозії сталі, а його ефективність максимальна за масового співвідношення цеолітного та фосфатного компонентів 1:3. Методом електронної мікроскопії зафіксовано формування захисної плівки на поверхні сталі після витримки в інгібованих середовищах, морфологія та склад якої залежать від співвідношення компонентів пігменту і яка складається зі слабorozчинних фосфатів кальцію та заліза.

**Ключові слова:** корозія, сталь, протикорозійний пігмент, цеоліт, монокальцій фосфат, потенціодинамічна поляризація, електрохімічна імпедансна спектроскопія, сканівна електронна мікроскопія, рентгеноструктурні дослідження.

The protective properties of composite anti-corrosion pigment based on synthetic zeolite and monocalcium phosphate obtained by mechanochemical synthesis on the surface of low-alloy 09Г2С steel carbon was studied. It was shown that after mechanical dispersion of the pigment in a ball mill for 1 h at a rotation speed of the grinding cylinder 200 rpm, the crystal structure of zeolite was preserved with partial formation of an amorphous component. Based on X-ray diffraction studies, it was suggested that during synthesis phosphates are intercalated into nanopores of zeolite. The corrosion resistance of 09Г2С steel in 0.1% NaCl solution and in extracts of synthesized zeolites of different composition was investigated by the methods of potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy. It was shown that the synthesized pigment had an inhibitory effect on the corrosion of this steel, and its anti-corrosion efficiency was maximum at a mass ratio of zeolite and phosphate components 1 to 3. The formation of a protective film on the steel surface after exposure in inhibited media was revealed by electron microscopy. The morphology and composition of the film depended on the ratio of its components and which consisted of insoluble phosphates of calcium and iron.

**Keywords:** corrosion, steel, anti-corrosion pigment, zeolite, monocalcium phosphate, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction studies.

**Вступ.** Вуглецеві конструкційні сталі широко використовують у будівництві, машинобудуванні, енергетиці, комунальній сфері та інших галузях народного господарства [1]. Вони достатньо міцні і порівняно дешеві, однак, схильні до корозії. Електрохімічна корозія конструкцій з них посилюється у середовищах, забруднених хлорид- та сульфат-йонами, зокрема, в кислих атмосферних опадах [2–4].

Для захисту сталі використовують лакофарбові покриття, що містять антикорозійні пігменти [5–9], серед яких найпоширеніший ортофосфат цинку та різні його модифікації [10–12]. Але він недостатньо ефективний через слабку розчинність у воді [13–15]. Раніше запропоновано замість цинк фосфату застосовувати дикальцій фосфат [10], який володіє подібними протикорозійними властивостями та дешевший [16, 17]. Водночас перспективним може бути і монокальцій фосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  [15].

Загалом будь-який інгібувальний пігмент для лакофарбової ґрунтовки повинен мати оптимальну розчинність. Занадто висока сприяє його швидкому вимиванню корозивним середовищем та утворенню у лакофарбовому покритті дефектів. Критично мала також не бажана, бо тоді, контактуючи з корозивним середовищем, він виділяє в розчин недостатню кількість антикорозійних катіонів та аніонів. Водночас описано [18] синтез добрива з повільним вивільненням шляхом механохімічної активації сумішей каолініту та монокальцій або моноамоній фосфату. Ця методологія охоплює подрібнення матеріалів у високоенергетичному млині. Вимірюваннями методом ядерного магнетного резонансу встановлено [18], що нові сполуки сформовані внаслідок реакційної взаємодії каолініту та фосфатів.

Мета цього дослідження – вивчити захисні властивості композиційного протикорозійного пігменту на основі синтетичного цеоліту та монокальцій фосфату, одержаного методом механохімічного синтезу [18], та оптимізувати його склад.

**Методика експерименту.** Пігмент отримували методом механохімічної взаємодії синтетичного цеоліту NaA (хімічний склад наведено у праці [19]) з монокальцій фосфатом (обидва придбані в ПП “Система Оптимум”) у високоенергетичному планетарному кульовому млині Retsch PM 100 упродовж 1 h без розчинників. Швидкість обертання циліндра млина 200 rpm. Масове співвідношення в помольній суміші монокальцій фосфату та цеоліту 1:3; 1:1; 3:1.

Корозійну тривкість зразків з низьколегованої конструкційної сталі 09Г2С (ДСТУ 8541:2015) досліджували методом потенціодинамічної поляризації (ПП) за допомогою потенціостата MTech COR-500, використовуючи насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий. Потенціал вільної корозії  $E_{\text{сорт}}$  та густину струму корозії  $i_{\text{сорт}}$  сталі визначали за поляризаційними залежностями. Швидкість сканування потенціалу під час експериментів 2 mV/s. Робоча площа зразків 1 cm<sup>2</sup>. Корозивним середовищем, яке імітували дощові опади у промисловій атмосфері, слугував 0,1% розчин NaCl без та з додаванням 1 g/l цеоліт/кальційфосфатних пігментів.

Також досліджували зразки методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) з використанням потенціостата Gill AC у діапазоні частот змінного струму від 1000 до 0,01 Hz з амплітудою сигналу 10 mV. Триелектродна комірка складалася з насиченого Ag/AgCl, платинового допоміжного та робочого електродів. Випробовували за кімнатної температури за цих же умов.

Рентгеноструктурні дослідження (XRD) виконували методом порошку за дифрактограмами зразків, знятими в інтервалі  $2\theta = 0...70^\circ$ , застосовуючи дифрактометр АДП-2,0 ( $\text{FeK}_\alpha$ -випромінювання). Морфологію композиційних пігментів та поверхню сталі після витримки в інгібованому корозивному середовищі вивча-

ли на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою EDX аналізу INCA Energy 350.

**Результати та їх обговорення.** Після диспергування у кульовому млині 1 h кристалічна структура цеоліту зберігається з частковим утворенням аморфної фази (див. діапазон  $20 \dots 35^\circ$  кута  $2\theta$  на рис. 1a). Рентгеноструктурний аналіз пігменту цеоліт  $\text{NaA}-\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  зі співвідношенням компонентів 1:1, одержаного механохімічним синтезом у планетарному кульовому млині (рис. 1b), засвідчив не тільки перебудову або руйнування кристалічної ґратки, а також перерозподіл інтенсивності піків рентгенівського спектра цеоліту, зумовлений, імовірно, впровадженням фосфатів у його нанопори. Рентгенограма цеолітфосфатного пігменту підтверджує формування в ньому аморфної фази (див. діапазон  $20 \dots 45^\circ$  кута  $2\theta$ ).

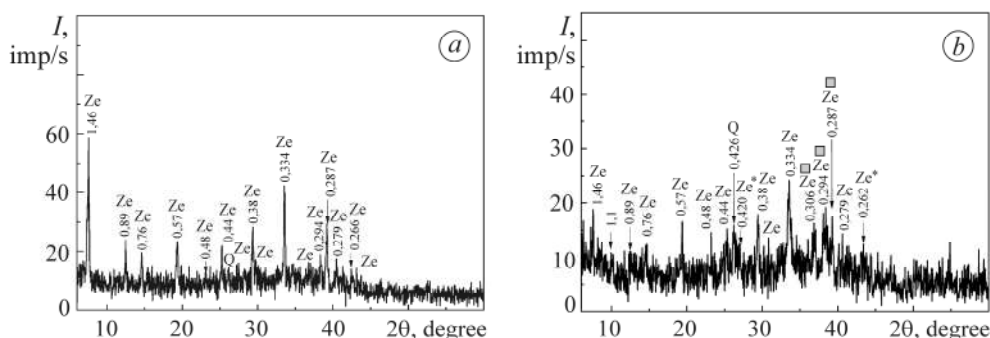


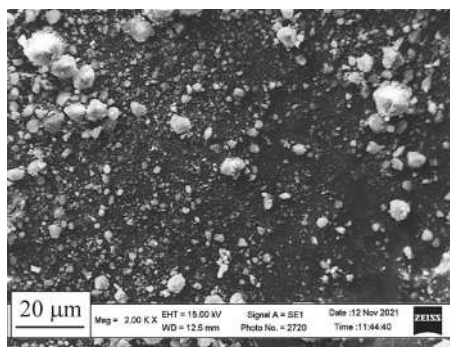
Рис. 1. Рентгенограми цеоліту NaA після диспергування при 200 rpm упродовж 1 h (a) та композиційного пігменту цеоліт  $\text{NaA}-\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  за таких самих умов синтезу (b).

Fig. 1. Diffractograms of zeolite NaA after dispersion at 200 rpm for 1 h (a) and composite pigment zeolite  $\text{NaA}-\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (ratio of components 1:1) (b).

Цеоліт, механохімічно модифікований фосфатом  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (рис. 2), складається на  $\sim 25,5\%$  з дрібнодисперсних кристалів глобулярної форми розміром до  $2 \mu\text{m}$ , на  $\sim 64\%$  – із частинок розмірами від 2 до  $10 \mu\text{m}$  неправильної форми, решта – більші агломерати.

Рис. 2. СЕМ зображення частинок цеоліту NaA після механохімічної модифікації монокальцій фосфатом у планетарному млині 1 h.

Fig. 2. SEM image of NaA zeolite particles after mechanochemical modification of monocalcium phosphate in a planetary mill for 1 h.



Виконали потенціодинамічні поляризаційні дослідження сталі у витяжках цеолітфосфатних пігментів з різним співвідношенням компонентів у 0,1% розчині NaCl. Встановили (рис. 3; табл. 1), що електрохімічна корозія сталі тут протікає за змішаного контролю, а найменша густина струму корозії та, відповідно, найвища корозійна тривкість металу у витяжці пігменту за співвідношення цеоліт:фосфат 1:3. Крім того, цеолітфосфатні пігменти, отримані механохімічно, ефективніше інгібують корозію, ніж проста їх суміш.

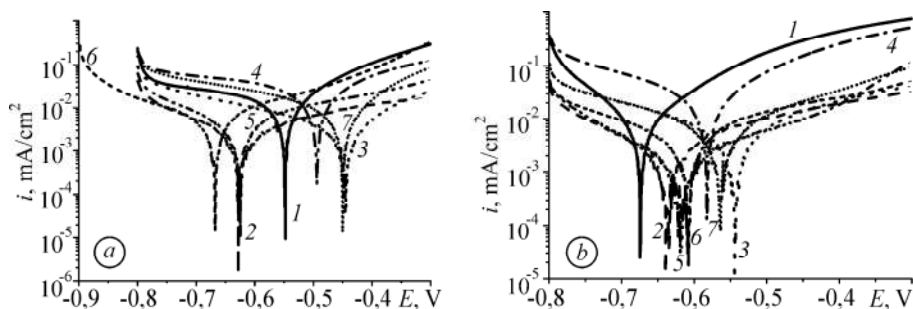


Рис. 3. Потенціодинамічні поляризаційні залежності сталі 09Г2С після 3 (а) та 24 h (b) експозиції в 0,1% розчині NaCl: 1 – без інгібітора; 2–4 – з додаванням композиційних пігментів за співвідношення цеоліту та монокальцій фосфату 1:3; 1:1 та 3:1; 5–7 – з додаванням звичайної їх суміші за цього самого співвідношення. У корозивний розчин вводили 1 г/л інгібувальних пігментів.

Fig. 3. Potentiodynamic polarization dependences of 09Г2С steel after 3 (a) and 24 h (b) exposure to 0.1% NaCl solution: 1 – without inhibitor; 2–4 – with the addition of composite pigments obtained by mechanochemical method at ratios of zeolite and monocalcium phosphate 1:3; 1:1 and 3:1, respectively; 5–7 – with the addition of the usual mixture of zeolite and monocalcium phosphate at mass ratios of 1:3, 1:1 and 3:1, respectively. Into the corrosive solution were introduced of 1 g/l inhibitory pigments.

**Таблиця 1. Електрохімічні характеристики сталі 09Г2С після експозиції у 0,1% розчині NaCl з додаванням 1 г/л пігменту цеоліт–Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Спосіб додавання пігментів у корозивний розчин	Цеоліт:Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , mass%	Тривалість експозиції, h			
		3		24	
		$E_{\text{согг}}$ , V	$i_{\text{согг}}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$E_{\text{согг}}$ , V	$i_{\text{согг}}$ , mA/cm <sup>2</sup>
		-0,55	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-0,67	$6,6 \cdot 10^{-3}$
Додавання композиційного пігменту, отриманого механохімічно	1:3	-0,63	$1,2 \cdot 10^{-3}$	-0,64	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	1:1	-0,45	$2,1 \cdot 10^{-3}$	-0,54	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	3:1	-0,49	$7,8 \cdot 10^{-3}$	-0,58	$13,2 \cdot 10^{-3}$
Додавання суміші цеоліту з монокальцій фосфатом	1:3	-0,63	$2,4 \cdot 10^{-3}$	-0,62	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	1:1	-0,67	$3,1 \cdot 10^{-3}$	-0,60	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	3:1	-0,45	$3,6 \cdot 10^{-3}$	-0,56	$3,5 \cdot 10^{-3}$

На рис. 4 наведені частотні залежності модуля імпедансу сталі після 24 h витримки у хлоридному розчині без та з додаванням композиційного пігменту за різних співвідношень його компонентів. Встановили, що за частоти змінного струму 0,05 Hz ( $Z_{0,05}$ ) у розчині з пігментом цеоліт–Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> за співвідношення 1:3 він максимальний і знаходиться на рівні  $3 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (рис. 4a, крива 5). Опір електроліту тут також зростає, що може свідчити про зменшення концентрації катіонів заліза внаслідок уповільнення корозії. Максимум фазового кута  $\theta$  сталі (рис. 4b) після 24 h експозиції в корозивному розчині, інгібованому композиційним пігментом за співвідношення цеоліт:фосфат 1:3, досягає 40°, що в 1,2 рази більше, ніж у неінгібованому та за використання пігменту з іншим співвідношенням компонентів.

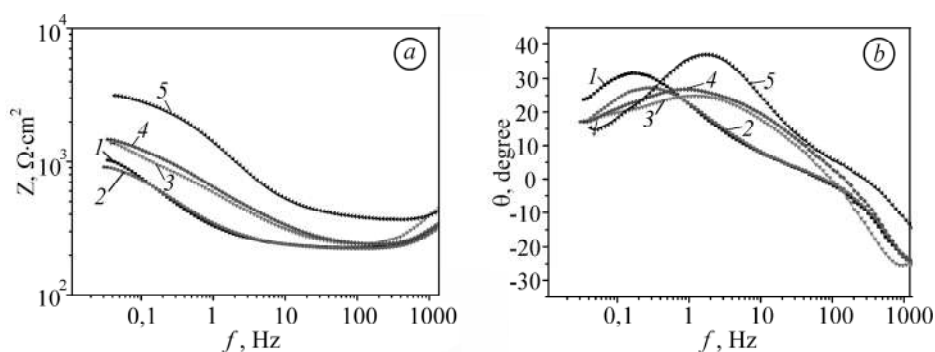


Рис. 4. Залежності модуля імпедансу (а) та фазового кута (b) сталі 09Г2С від частоти після 24 h експозиції у 0,1% розчині NaCl без (1) та з додаванням 1 g/l вихідного цеоліту (2); пігменту цеоліт–Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> за співвідношення 1:1 (3); 3:1 (4); 1:3 (5).

Fig. 4. Dependences of the modulus of impedance (a) and phase angle (b) of 09Г2С steel on frequency after 24 h of exposure to 0.1% NaCl solution without (1) and with the addition of 1 g/l of the original zeolite (2); pigment zeolite–Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> at mass ratios 1:1 (3); 3:1 (4); 1:3 (5).

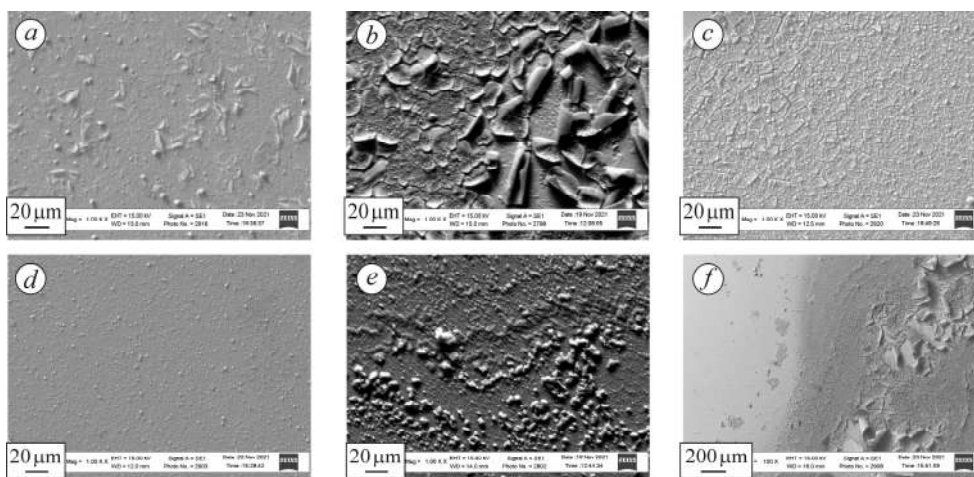


Рис. 5. СЕМ зображення сталі 09Г2С після 24 h витримки у 0,1% розчині NaCl з додаванням суміші цеоліту та монокальцій фосфату (a–c), а також композиційного пігменту цеоліт–монокальцій фосфат, отриманого механохімічно (d–f), за таких співвідношень цеоліт:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: a – 1:3; b – 1:1; c – 3:1; d – 1:3; e – 1:1; f – 3:1. Концентрація інгібіторів у кожному випадку 1 g/l.

Fig. 5. SEM-images of 09Г2С steel after 24 h exposure to 0.1% NaCl solution with the addition of a mixture of zeolite and monocalcium phosphate (a–c) and also composite pigment zeolite–monocalcium phosphate obtained mechanochemically (d–f) for the following ratios of zeolite:Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: a – 1:3; b – 1:1; c – 3:1; d – 1:3; e – 1:1; f – 3:1. The concentration of inhibitors in each case was 1 g/l.

Виявили (рис. 5; табл. 2), що після 24 h експозиції у витяжках пігментів цеоліт–Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> на поверхні сталі утворюється захисна плівка, морфологія якої залежить від співвідношення їх компонентів. Плівка, сформована в розчинах з додаванням простої суміші цеоліту з монокальцій фосфатом несучільна, розтріскується та відшаровується від поверхні. В її складі виявлено фосфор та кальцій (табл. 2). Імовірно, що крім фосфатних сполук, вона містить також продукти

корозії заліза. Плівка на сталі в розчинах з додаванням пігментів, отриманих механохімічно, однорідніша (рис. 5) і не розтріскується за співвідношення цеоліт:фосфат 1:3 (рис. 5d), що корелює з результатами електрохімічних досліджень методами ПП та ЕІС. Слід зауважити, що вміст кальцію тут майже вдвічі більший, ніж після введення простої суміші цеоліту та фосфату (табл. 2). Можна припустити, що за такої ситуації на катодних ділянках поверхні металу інтенсивніше осаджуються слабозчинні фосфати, наприклад, дикальцій  $\text{CaHPO}_4$  або трикальцій  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  фосфат. Згідно з замірами, показник рН розчину 1 г/л монокальцій фосфату рівний 4, а у витяжках механохімічно одержаних пігментів зростає до 7...8. Відомо [20], що за значень рН понад 7 можливе переважне утворення дикальцій фосфату. Тут також можуть бути домішки гідроксиду кальцію. Водночас на анодних ділянках сталі формується плівка, яка в основному складається з фосфату заліза.

**Таблиця 2. Хімічний склад (mass%) поверхні сталі 09Г2С за даними EDX-аналізу після 24 h експозиції у 0,1% розчині NaCl з додаванням 1 г/л пігменту цеоліт– $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$**

Спосіб додавання пігментів у корозивний розчин	Цеоліт: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , mass%	Елемент							
		O	Na	Si	P	Ca	Mn	Fe	Cl
Додавання пігменту, отриманого механохімічно	1:3	16,44	0,75	0,63	4,64	1,17	0,96	75,40	–
	1:1	19,18	10,32	0,45	5,60	1,73	0,73	54,73	7,27
	3:1	39,40	1,02	0,34	11,80	1,16	0,37	45,92	–
Додавання суміші цеоліту з монокальцій фосфатом	1:3	12,63	0,49	0,77	2,81	0,59	1,00	81,46	0,24
	1:1	21,20	0,57	0,75	5,47	0,81	0,78	70,42	–
	3:1	28,74	0,81	–	12,98	0,46	–	57,01	–

## ВИСНОВКИ

Методом механохімічного синтезу одержано композиційний пігмент на основі синтетичного цеоліту та монокальцій фосфату. Встановлено перерозподіл інтенсивностей піків рентгенівського спектра цеоліту, що зумовлений, очевидно, впровадженням фосфатів у його нанопори. Рентгенограма цеолітфосфатного пігменту підтверджує формування в ньому аморфної фази. Синтезований пігмент цеоліт–монокальцій фосфат проявляє інгібувальну дію до корозії низьколегованої конструкційної сталі 09Г2С, ефективність якої максимальна за масового співвідношення цеолітного та фосфатного компонентів 1:3. На поверхні сталі в розчинах з додаванням цеолітфосфатного пігменту утворюється захисна плівка, морфологія та склад якої залежать від співвідношення його компонентів, і яка переважно складається з слабозчинних фосфатів кальцію та заліза.

*Робота виконана в межах проєкту № 2020.02/0063 “Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів” Національного фонду досліджень України.*

1. *Mittemeijer E. J.* Fundamentals of materials science. – Berlin: Springer, 2010. – 738 p.
2. *Волошин І. М., Собечко О. Р.* Кислотні опади міста Львова: їх хімізм, металізація природних компонентів. – Львів: ЛДУФК, 2013. – 316 с.

3. *Electrochemical* and conversion electron Mössbauer study of corrosion induced by acid rain / Cs. Vértes, M. Lakatos-Varsányi, W. Meisel, A. Vértes, and P. Gütlich // Nucl. Inst. Methods. – 1993. – **B76**. – P. 20–21.
4. *Ivaskova M., Kotes P., and Brodnan M.* Air pollution as an important factor in construction materials deterioration in Slovak Republic // Proc. Eng. – 2015. – **108**. – P. 131–138.
5. *Protective* properties of alkyd coatings inhibited by complex zeolite–phosphate pigment / I. M. Zin, S. A. Kornii, A. R. Kytsya, L. M. Bilyi, M.-O. M. Danylyak, and P. Y. Lyutyi // Materials Science. – 2020. – **56**, № 2. – P. 284–289.
6. *Darvish A., Naderi R., and Attar M. R. M.* Improvement in polyurethane coating performance through zinc aluminium phosphate pigment // Pigm. Resin Technol. – 2016. – **45**, № 6. – P. 419–425.
7. *How* pigment volume concentration (PVC) and particle connectivity affect leaching of corrosion inhibitive species from coatings / S. G. R. Emad, X. Zhou, S. Morsch, S. B. Lyon, Y. Liu, D. Graham, and S. R. Gibbon // Prog. Org. Coat. – 2019. – **134**. – P. 360–372.
8. *Pokhmurs'kyi V. I., Zin' I. M., and Lyon S. B.* Inhibition of corrosion by a mixture of non-chromate pigments in organic coatings on galvanized steel // Materials Science. – 2004. – **40**, № 3. – P. 383–390.
9. *Anti-corrosion* protection of aluminium alloy by zeolite doped with zinc, calcium and manganese cations / I. M. Zin, S. A. Korniy, M.-O. M. Danyliak, O. P. Khlopyk, and M. Ya. Holovchuk // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2021. – **10**, № 4. – P. 1715–1728.
10. *Romagnoli R. and Vetere V. F.* Non-pollutant corrosion inhibitive pigments: zinc phosphate, a review // Corros. Rev. – 1995. – **13**, № 1. – P. 45–64.
11. *The role* of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel / Y. Shao, C. Jia, G. Meng, T. Zhang, and F. Wang // Corros. Sci. – 2009. – **51**. – P. 371–379.
12. *Effect* of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings / M. Hernandez', J. Genesca', J. Uruchurtu, F. Gallianod, and D. Landoldt // Prog. Org. Coat. – 2006. – **56**. – P. 199–206.
13. *Improvement* of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments assessed by NSS and ACET / M. Gimeno, M. Puig, S. Chamorro, and J. Molina // Prog. Org. Coat. – 2016. – **95**. – P. 46–53.
14. *Narayanan T. S.* Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a review // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2005. – **9**. – P. 130–177.
15. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Альянс, 2007. – 448 с.
16. *Vetere V. F. and Romagnoli R.* The role of calcium acid phosphate as corrosion inhibitive pigment // Bri. Corros. J. – 1994. – **29**, № 2. – P. 115–119.
17. *Anticorrosive* water borne paints free from zinc and with reduced phosphate content / S. N. Roselli, G. Lendvay-Györik, G. Méñszáros, C. Deyá, and R. Romagnoli // Prog. Org. Coat. – 2017. – **112**. – P. 27–36.
18. *Solid-state* mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers / R. Borges, S. F. Brunatto, A. A. Leitáo, G. S. G. De Carvalho, and F. Wypych // Clay Miner. – 2015. – **50**. – P. 153–162.
19. *Modification* of synthetic zeolite with metal cations to increase its anticorrosion efficiency / S. A. Korniy, I. M. Zin, O. P. Khlopyk, M. Ya. Holovchuk, M.-O. M. Danyliak, and S. A. Halaichak // Materials Science. – 2021. – **57**, № 1. – P. 110–118.
20. *McKetta J. J. and Cunningham W. A.* Encyclopedia of Chemical Processing and Design // Petroleum Fractions to Phosphoric Acid Plants, Alloy Selection. – New York: Marcel Dekker, 1976. – **35**. – 520 p.

Одержано 14.10.2021