Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2023. – № 6. – Physicochemical Mechanics of Materials

## ВПЛИВ ЦЕОЛІТ-ФОСФАТНОГО ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ПІГМЕНТУ НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНОГО ПОКРИТТЯ НА ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ

*I. М. ЗІНЬ*<sup>1, 2</sup>, *Б. М. ДАЦКО*<sup>1</sup>, *О. П. ХЛОПИК*<sup>1</sup>, *Н. Й. СОБОДОШ*<sup>1</sup>, *С. А. КОРНІЙ*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів; <sup>2</sup> Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено вплив цеоліт-фосфатного протикорозійного пігменту, одержаного механохімічним методом, на захисні властивості епоксидного покриття на вуглецевій сталі. Методами електрохімічної імпедансної спектроскопії, оптичної 3D профілометрії та випробуваннями у камері тепла і вологи встановлено, що з його додаванням до епоксидної грунтовки суттєво зменшується швидкість підплівкової корозії металу.

Ключові слова: вуглецева сталь, епоксидне покриття, протикорозійний цеолітфосфатний пігмент, механохімічна модифікація, підплівкова корозія.

The effect of the zeolite-phosphate anti-corrosion pigment obtained by the mechanochemical method on the protective properties of the epoxy coating on carbon steel was investigated. Using the methods of electrochemical impedance spectroscopy, optical 3D profilometry, and tests in a heat and humidity chamber, it was established that the addition of such a pigment to an epoxy primer provides a significant reduction in underfilm corrosion of metal.

**Keywords:** *carbon steel, epoxy coating, anti-corrosion zeolite-phosphate pigment, mechanochemical modification, underfilm corrosion* 

Вступ. Корозія металу – актуальна проблема у багатьох галузях народного господарства [1]. Найбільш поширеним та ефективним методом захисту від неї сталевих конструкцій є нанесення лакофарбових покрить [2, 3]. Технологія їх одержання охоплює підготовку поверхні сталі, нанесення ґрунтувального та завершальних шарів [3]. Механізм захисної дії полягає у пригніченні реакцій електрохімічної корозії внаслідок блокування доступу корозивного середовища до металу та додаванні до лакофарбового в'яжучого інгібувальних пігментів [4–6]. Фосфат цинку – один з найпоширеніших серед них. Його використовують в алкідних, епоксидних та інших ґрунтувальних лакофарбових покриттях [6–8]. Однак через слабку розчинність він має недостатні захисні властивості і потребує модифікації. Посилити інгібувальну дію цинк-фосфатних пігментів можна, поєднуючи з іншими сполуками-співсинергістами [9, 10].

Раніше [11, 12] методом механохімічної модифікації одержали композиційні пігменти на основі синтетичного цеоліту та цинку і кальцію фосфатів. За допомогою сканівної електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгеноспектроскопії дослідили їх морфологію та встановили у їх складі фосфор, кальцій та цинк. Механохімічна модифікація цеоліту забезпечує утворення екологічно безпечних композиційних пігментів, які складаються з нанопористої алюмосилікат-

Контактна особа: І. М. ЗІНЬ, e-mail: zin@ipm.lviv.ua

ної матриці та включень фосфатної фази. Екстракти таких цеоліт-фосфатних пігментів суттєво уповільнюють корозію алюмінієвого сплаву та вуглецевої сталі в 0,1%-му розчині NaCl [11, 12].

Однак ефективність інгібувальних пігментів та механізм їх захисної дії можуть змінюватися з додаванням до лакофарбової грунтовки. Тому мета цього дослідження – вивчити вплив цеоліт-фосфатних пігментів, одержаних механохімічною модифікацією, на захисні властивості епоксидного покриття на сталі.

Матеріали та методи випроб. Як базовий матеріал для досліджень використовували малолеговану вуглецеву сталь 09Г2С такого складу (mass%):  $\leq 0,12$  C; 0,5...0,8 Si; 1,3...1,7 Mn;  $\leq 0,3$  Ni;  $\leq 0,04$  S;  $\leq 0,035$  P;  $\leq 0,3$  Cr;  $\leq 0,008$  N;  $\leq 0,3$  Cu та 96...97 Fe. Композитний пігмент отримували механохімічною модифікацією синтетичного цеоліту NaA монофосфатом цинку впродовж 1 h у високоенергетичному планетарному млині Retsch PM 100. Масові співвідношення цеоліту і монофосфату становили 1:1; 3:1 та 1:3. Швидкість обертання циліндра млина 100 грт. Розмір частинок композитного пігменту – менше 5...6 µm.

До епоксидного лаку УП-624 (ТОВ "СП "УНІХІМ") додавали 6 vol.% композитного пігменту, який диспергували в епоксидному в'яжучому ультразвуковою обробкою на приладі УЗДН-А. В'язкість епоксидної композиції перед нанесенням контролювали віскозиметром ВЗ-246. Поверхню зразків готували до ступеня чистоти згідно із ДСТУ ISO 12944-6:2019. Епоксидне покриття товщиною 60 µm наносили в два шари на сталеві пластини (150×75×3 mm) прямокутним аплікатором. Далі витримували при 20°С упродовж 7 days. Другий неінгібований шар на основі лаку УП-624 наносили поверх ґрунтувального шару з композитним пігментом. Загальна товщина покриттів 110±5 µm.

Захисні властивості епоксидних покриттів, наповнених композитним пігментом, досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIC), використовуючи потенціостат/гальваностат VersaSTAT 3 (AMETEK Scientific Instruments), насичений Ag/AgCl та платиновий допоміжний електроди у діапазоні частот змінного струму від 10000 до 0,01 Hz з амплітудою сигналу 10 mV. Випробовували в 0,1%-му хлоридному розчині. Вивчали покриття без пігментів (1) та з пігментом (2; 3 і 4). Для виявлення захисної дії пігментів у покриттях наносили штучні дефекти діаметром 1 mm (рис. 1).

Рис. 1. Оптична мікрофотографія штучного дефекту в покритті.

> Fig. 1. Optical micrograph of an artificial defect in the coating.



Корозійну тривкість епоксидних покриттів вивчали за безперервної конденсації вологи згідно з ДСТУ ISO 6270-1:2022. Зразки з покриттями витримували в камері тепла і вологи 12КТВ-0,4-012 при 38±2°С та за відносної вологості повітря 95% упродовж 720 h. На кожному зразку скальпелем виконували надріз крізь шар покриття довжиною 50 mm. Після витримування у вологій атмосфері поверхню зразків досліджували стереомікроскопом Zeiss Stemi-2000 із цифровою відеокамерою Sigeta MCMOS 5100 5.1 MP. Зображення записували та обробляли програмою ToupView.

Морфологію та характеристик рельєфу поверхні лакофарбових покриттів вивчали безконтактним тривимірним інтерференційним профілометром "Micronalpha" [13].

Результати ЕІС. Дослідження зразків з пошкодженими епоксидними покриттями, які містили 6 vol.% пігменту, методом ЕІС засвідчили, що значення модуля імпедансу за частоти 0,1 Нz ( $Z_{0,1}$ ) ненаповненого покриття найнижче і під час випробувань знаходиться в межах (7,92...5,43)·10<sup>4</sup>  $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> (рис. 1). З додаванням комплексних цеоліт-фосфатних пігментів цей показник для епоксидних покриттів у корозивному середовищі підвищується на порядок. Найвищі його значення зафіксували за співвідношення компонентів пігменту 1:3 ( $Z_{0,1} = 1,18 \cdot 10^5 \ \Omega \cdot \text{сm}^2$ ), що вказує на гальмування корозії поблизу дефекту та під плівкою покриття через формування захисного фосфатного шару. Зміщення максимуму фазового кута до вищих частот також підтверджує це припущення (рис. 2*a*, *b*).



Рис. 2. Імпедансні діаграми сталевих зразків з пошкодженими епоксидними покриттями, що містили 6 vol.% пігменту, після 24 (a) та 48 h (b) витримки у 0,1%-му хлоридному розчині: 1 – чисте алкідне покриття без пігментів; 2–4 – з пігментом цеоліт + Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> за співвідношення компонентів 1:1; 3:1 та 1:3, відповідно.

Fig. 2. Impedance diagrams of steel samples with damaged epoxy coatings containing 6 vol.% pigment after 24 (*a*) and 48 h (*b*) of holding in a 0.1% chloride solution: 1 - pure alkyd coating without pigments;  $2-4 - \text{with zeolite} + \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ for the ratio of components 1:1; 3:1 and 1:3, respectively.

З введення пігментів опір перенесенню заряду металу  $R_{ct}$  поблизу наскрізного дефекту в епоксидному покритті суттєво підвищується. Зокрема, розрахований за еквівалентною схемою (рис. 3) для інгібованих покриттів (табл. 1) він у 3–4 рази вищий, ніж для покриття без пігменту. Найвищі його значення 1,18·10<sup>5</sup> та  $8,15 \cdot 10^4 \ \Omega \cdot cm^2$  в хлоридному розчині фіксували для сталі з епоксидним покриттям, наповненим композитним цеоліт-фосфатним пігментом за співвідношення компонентів 1:3, після, відповідно, 24 та 48 h експозиції.



Fig. 3. Equivalent electrical circuit for modeling the impedance spectra of steel with damaged epoxy coatings:  $R_s$  – resistance of the corrosive environment;  $R_{ct}$  – charge transfer resistance; CPE – double layer capacitance of the metal, expressed through the constant phase element.

Криві на рис. 2	$R_{ct}, \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	$Q(Y_0)$ , s/( $\Omega \cdot \mathrm{cm}^2$ )	Q(n)						
24 h витримки									
1	29240	$3,35 \cdot 10^{-5}$	0,68						
2	92111	$3,88 \cdot 10^{-5}$	0,69						
3	91130	$1,92 \cdot 10^{-5}$	0,60						
4	118164	`1,16·10 <sup>-5</sup>	0,69						
48 h витримки									
1	26456	$2,80 \cdot 10^{-5}$	0,70						
2	77582	$3,37 \cdot 10^{-5}$	0,65						
3	75744	$2,05 \cdot 10^{-5}$	0,54						
4	81487	$1,983 \cdot 10^{-5}$	0,60						

## Таблиця 1. Характеристики еквівалентного кола, одержані моделюванням імпедансних спектрів

Таким чином, за результатами EIC можна зробити висновок, що епоксидне покриття, наповнене механічно модифікованим цеоліт-фосфатним пігментом зі співвідношенням компонентів 1:3, найбільше опирається перенесенню заряду металу, що свідчить про його ефективність.

Випробування в камері тепла та вологи. Виявили (рис. 4), що після 24 h витримки поверхня зразків з епоксидними покриттями з інгібувальним пігментом та без нього з різними співвідношеннями цеолітного та фосфатного компонентів практично не відрізняється за зовнішнім виглядом. У покриттях поблизу наскрізного надрізу слідів корозії не фіксували. Однак після 720 h витримки за безперервної конденсації вологи на зразках з неінгібованим епоксидним покриттям проявилися інтенсивна корозія та відшарування захисного лакофарбового шару в місці дефекту. Найбільш корозійнотривкими виявились зразки з епоксидним покриттям, інгібованим композитним пігментом зі співвідношенням компонентів 1:3.



Рис. 4. Морфологія поверхні епоксидного покриття УП-624 на сталі 09Г2С після витримування у вологій камері.



Дослідження методом оптичної 3D профілометрії. На рис. 5 подано оптичні 3D профілограми ділянок епоксидних покрить на поверхні сталі 09Г2С поблизу наскрізних дефектів після 720 h витримки у камері тепла та вологи. Сканували світловим променем поверх плівки, що утворилася на металі біля дефекту покриття. Розміри горизонтальної проекції 3D профілограми становили 320 та 100 µm. Поверхня дефекту в неінгібованому епоксидному покритті та з пігментом цеоліт–Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> за співвідношення компонентів 1:1 була шорстка та нерівномірна через накопичення продуктів корозії. Водночас поверхня покриття, інгібованого ним за співвідношення компонентів 1:3, рівномірна і гладка, що свідчить про відсутність корозійних уражень та продуктів корозії. Аналогічний ефект фіксували, досліджуючи інгібування корозії міді в хлоридному розчині 2-меркаптобензимідазолом [14] та вуглецевої сталі рідкісноземельною і карбоксилатною сполуками в 0,01 M розчині NaCl [15] методом 3D профілометрії.

За допомогою вбудованої програми "Місгоп-alpha" розраховували середнє арифметичне відхилення профілю  $R_a$  та висоту його нерівностей  $R_z$  в десяти точках (табл. 2). Параметри  $R_a$  та  $R_z$  поверхні металу в наскрізному дефекті неінгібованого епоксидного покриття після 720 h експозиції в камері тепла та вологи зросли, відповідно, в 4,12 та 7,56 раза. Збільшення шорсткості поверхні на дні дефекту впродовж витримки зразка лакофарбового покриття у вологій камері можна пояснити утворенням корозійних мікроуражень та накопиченням там оксидів та гідроксидів заліза, які займають значно більший об'єм, ніж вихідний метал. Водночас в епоксидних покриттях, інгібованих цеоліт-фосфатним пігментом за співвідношення компонентів 1:3, порівняно з контрольним неінгібованим параметри  $R_a$  та  $R_z$  за цих умов були меншими на 73,4 та 88,73%, відповідно, що свідчить про суттєве уповільнення електрохімічних реакцій корозії металу. Композитний пігмент за співвідношення компонентів 1:1 практично не вплинув на шорсткість поверхні в дефекті епоксидного покриття після витримки у камері.





Fig. 5. Results of optical profilometry of the bottom surface of epoxy coating defects on 09 $\Gamma$ 2C steel after holding in heat and moisture chamber for 720 h: a – pure alkyd coating without pigments; b, c – with zeolite + Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for the ratio of components 1:1 and 1:3, respectively.

Без вит	гримки	3 витримкою					
без пігменту		без пігменту		з цеоліт-фосфатним пігментом			
				1:1		1:3	
$R_a$	$R_z$	$R_a$	$R_z$	$R_a$	$R_z$	$R_a$	$R_z$
0,839	2,674	3,455	20,21	4,366	25,08	0,919	2,277

Таблиця 2. Шорсткість поверхні дна дефектів в епоксидному покритті УП-624 на сталі 09Г2С після 720 h витримки у камері тепла та вологи

Механізм захисної дії пігменту. Захисну дію композитного цеоліт-цинкфосфатного пігмену в епоксидному покритті можна пояснити поступовим розчиненням та перетворенням фосфатної фази в слаборозчинний гідроксид цинку Zn(OH)<sub>2</sub> та у вторинні фосфат-йони. Молекули гідроксиду цинку формують захисну плівку переважно на катодних ділянках сталі, а фосфат йони – бар'єрний шар залізо-цинк-фосфатних комплексів на анодних [6, 16]. Згідно з результатами праць [17, 18], зі збільшенням дисперсності захисні властивості фосфатного пігменту поліпшуються. У нашому випадку високодисперсна цинк-фосфатна фаза формується під час механохімічної модифікації синтетичного цеоліту монофосфатом цинку.

## ВИСНОВКИ

Методом механохімічної модифікації цеоліту монофосфатом цинку одержано протикорозійний композитний пігмент. Встановлено, що з його додаванням до епоксидної грунтовки підплівкова корозія біля наскрізного дефекту епоксидного лакофарбового покриття суттєво уповільнюється. При цьому опір перенесенню заряду металу в місці дефекту зростає у 3–4 рази порівняно з неінгібованими покриттям. Підтверджено, що композитний пігмент збільшує корозійну тривкість епоксидного покриття у середовищі підвищеної вологості. Оптичною профілометрією виявили зростання шорсткості поверхні дефекту контрольного епоксидного покриття після витримки у камері тепла та вологи внаслідок розвитку підплівкової корозії. Водночас композитний інгібувальний пігмент зменшує шорсткість поверхні металу поблизу дефекту через гальмування корозійних процесів.

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.

- Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review / M. Morcillo, B. Chico, I. Díaz, H. Cano, and D. de la Fuente // Corr. Sci. – 2013. – 77. – P. 6–24.
- Lyon S. B., Bingham R., and Mills D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: what we know and what we would like to know // Progress in Organic Coatings. 2017. 102. P. 2–7.
- Jones F. N., Nichols M. E., and Pappas S. P. Organic Coatings: Science and Technology. NJ: John Wiley & Sons Hoboken, 2017. – 512 p.
- Kendig M. Evaluation of corrosion inhibiting pigments // ECS Trans. 2010. 24 (1). – P. 39–49.
- A high corrosion-resistant waterborne epoxy resin coating improved by addition of multiinterface structured zinc phosphate particles / Hu Cai, Xiteng Li, Yulin Zhang, Chao Yang, Suihan Cui, Liyuan Sheng, Daokui Xu, Ricky K.Y. Fu, Xiubo Tian, Paul K. Chu, and Zhongzhen Wu // J. of Mat. Res. and Techn. – 2023. – 26. – P. 7829–7844.
- Etzrodt G. Pigments // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. – 27. – P. 343–357.

- 7. *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 // Corr. Sci. 2009. **51**. P. 371–379.
- 8. *Alibakhshi E., Ghasemi E., and Mahdavian M.* Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment // Progress in Organic Coatings. 2014. **77**. P. 1155–1162.
- Aluminium alloy corrosion inhibition by chromate-free composition of zinc phosphate and ion-exchanged zeolite / V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, L. M. Bily, V. A. Vynar, and Y. I. Zin // Surface and Interface Analysis. – 2013. – 45. – P. 1474–1478.
- 10. *Synergistic* effect of phosphate and calcium-containing pigments on the corrosion resistance of galvanized steel / V. I. Pokhmurs'kyi, I. M. Zin', S. B. Layon, and L. M. Bilyi // Materials Science. 2003. **39**, № 2. P. 153–160.
- Protective properties of mechanochemically fabricated zeolite/phosphate anticorrosion pigments for paint coatings / S. A. Korniy, I. M. Zin, M.-O. M. Danyliak, O. P. Khlopyk, V. S. Protsenko, L. M. Bilyi, M. Ya. Holovchuk, and Ya. I. Zin // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2021. № 3. P. 107–112.
- Corrosion inhibition of low-alloy steel by a composite pigment based on zeolite and monocalcium phosphate / S. A. Korniy, I. M. Zin, M.-O. M. Danyliak, O. P. Khlopyk, and B. M. Datsko // Materials Science. – 2022. – 58, № 2. – P. 261–267.
- 13. Zakiev V. I. Non-contact method of surface 3D profiling // Вісник нац. авіаційного ун-ту. 2005. № 4. Р. 109 –111.
- Matjaž Finšgar. 2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part I. Long-term immersion, 3D-profilometry, and electrochemistry // Corr. Sci. – 2013. – 72. – P. 82–89.
- Advances in the development of rare earth metal and carboxylate compounds as corrosion inhibitors for steel / E. Somers, Y. Peng, A. L. Chong, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, G. B. Deacon, A. E. Hughes, B. R. W. Hinton, J. I. Mardel, and P. C. Junk // Corr. Eng., Sci. and Techn. – 2020. – 55, № 4. – P. 311–321.
- 16. *The mechanism* of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating / Yongsheng Hao, Fuchun Liu, En-Hou Han, Saima Anjum, and Guobao Xu // Corr. Sci. 2013. **6**. P. 77–86.
- Anticorrosive 2K polyurethane paints based on nano- and microphosphates with high dispersing additive content / K. Kowalczyk, K. Łuczka, B. Grzmil, and T. Spychaj // Progress in Organic Coatings. 2013. 76, № 7–8. P. 1088–1094.
- Synthesis of methyltriethoxysilane-modified calcium zinc phosphate nanopigments toward epoxy nanocomposite coatings: Exploring rheological, mechanical, and anti-corrosion properties / S. A. Haddadi, E. Alibakhshi, A. L. Motlagh, S.A. Ahmad Ramazani, M. Ghaderi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, and M. Arjmand // Progress in Organic Coatings. – 2022. – 171. – P. 107055.

Одержано 27.06.2023