



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Фізико-механічного інституту
ім. Г.В. Карпенка НАН України
Назарчук З.Т.

(підпис)
М.П.

АНОТОВАНИЙ ЗВІТ

про виконану роботу у 2021 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
«Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для
лакофарбових покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів»

Назва конкурсу: «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених»

Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0063

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок № 2020.02/0063
«Синтез та властивості нових комплексних протикорозійних пігментів для лакофарбових
покриттів на основі алюмосилікатних наноконтейнерів»:

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця
конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених», протокол від «16-17» вересня
2020 року № 21.

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Загальна тривалість виконання Проєкту: 2020 рік – 2022 рік

Тривалість виконання Проєкту у 2021 році

Початок – 27 квітня 2021 р.;

Закінчення – 15 грудня 2021 р.

Загальна вартість Проєкту, грн.: **5 800 206,00 грн.**

Вартість Проєкту по роках, грн.:

2020 рік **789 046,00 грн.**

2021 рік **2 498 800,00 грн.**

2022 рік **2 512 360,00 грн.**

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

До виконання Проєкту було залучено 7 виконавців, з них:

доктори наук 2;

кандидати наук 4;

інші працівники 1.

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(І) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ

Грантоотримувач: Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, 79060, м. Львів,
вул. Наукова,5, тел. (032) 263 30 88, факс (032) 264 94 27, E-mail: pminasu@ipm.lviv.ua.

Організація субвиконавець: немає

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту(до 200 знаків)

Створення наукових основ синтезу ефективних інгібіторів корозії металу на базі
нанопористих алюмосилікатів, встановлення особливостей їх захисної дії на металах, а також
розробка нових пігментів для протикорозійних покриттів.

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

Завданнями проєкту є модифікація алюмосилікатів протикорозійними пігментами; встановлення зв'язку між їх електронними характеристиками, параметрами десорбції та протикорозійною активністю; розробка методик синтезу інгібіторів корозії складу «інтеркальована активна фаза – наноконтейнер»; дослідження захисної дії пігментів на металах у корозивних середовищах; вивчення протикорозійних властивостей органічних покриттів із створеними пігментами.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків).

Найефективнішими інгібувальними пігментами для лакофарбових покриттів є хромати, які є економічно вигідними. Однак вони канцерогенні, шкідливо впливають на здоров'я людей, забруднюють навколишнє середовище. Створені на сьогодні екологічні пігменти мають не достатні захисні властивості або високу вартість. Здатність алюмосилікатів до іонного обміну з катіонами металів робить їх перспективними пігментами для покриттів. Однак механізм захисної дії їх на сьогодні не вивчений, що не дає змоги виробляти ефективні пігменти для ЛФМ.

- Новизна Проєкту (до 400 знаків).

Основним науковим результатом є встановлення загальних принципів структурної організації неорганічних речовин у порах природних алюмосилікатів, що дозволить отримати новий клас композитних систем з інгібувальними протикорозійними властивостями. У науковому плані розв'язання поставлених завдань розширить уявлення про механізм утворення інгібувальних частинок, їх перетворення в умовах обмеженого об'єму і впливу на цей процес нанорозмірної структури природних алюмосилікатів.

- Методологія дослідження (до 400 знаків).

Проєкт виконується за трьома напрямками: інтеркаляція алюмосилікатів інгібувальними пігментами хімічним та механохімічним методами; комп'ютерне моделювання впливу нанокластерів пігментів на інгібування корозійних процесів на поверхні металів квантово-хімічними підходами; експериментальні дослідження механізму захисної дії та протикорозійної ефективності нових інгібувальних пігментів при додаванні їх у корозійний розчин та у лакофарбові покриття.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

В рамках виконання Проєкту отримано комплексні інгібувальні пігменти модифікуванням алюмосилікатних наноконтейнерів (цеоліту Na-A) фосфатами кальцію, цинку та марганцю механохімічним синтезом. Рентгеноструктурним та енергодисперсійним аналізом інгібувальних пігментів встановлено, що оптимальний режим їх механохімічного синтезу складає від 60 до 120 хв за швидкості обертання планетарного диска кульового млина 200 об/хв, оскільки за таких умов спостерігається найбільша відносна площа поверхні дисперсних частинок, зберігається кристалічна структура алюмосилікату та формується аморфна фаза фосфатів.

Порівняння десорбційних властивостей різних композицій пігменту «цеоліт Na-A/Zn(H₂PO₄)₂» у корозивному середовищі, яке контактує зі зразками алюмінієвого сплаву Д16Т і вуглецевої сталі 09Г2С, показало, що найбільша кількість фосфат-аніонів десорбується із механохімічно модифікованого цеоліту, порівняно із іншими методами отримання. Найбільше питома площа поверхні зменшується для механохімічно модифікованого «Na-A/Zn(H₂PO₄)₂» (в ~2,0 рази порівняно з вихідним цеолітом). Це свідчить про більш повну інтеркаляцію монофосфату цинку у наноструктуру цеоліту та може сприяти пролонгуванню його протикорозійної дії, що є важливим показником ефективності пігмента у лакофарбовому покритті.

Результатами квантово-хімічного розрахунку електронної та геометричної структури цеолітних кластерів, модифікованих катіонами кальцію або цинку, встановлено підсилення активності їх електрондонорних центрів та здатності до сорбції іонів водню, що пов'язано із

утворенням стабільних структур та підвищенням електронної густини на незв'язаних атомах кисню. Розрахунки кластерів «цеолітна ланка/фосфат металу» продемонстрували також зміни їх електронних та геометричних характеристик залежно від типу катіона, а також різницю в енергетичній стабільності, що визначає реакційну здатність. Зокрема, розрахована енергія зв'язку фосфатів із цеолітною ланкою корелює із величиною електронної жорсткості кластерів та зменшується від фосфату кальцію до фосфату цинку, який є більш реакційно здатний.

Отримані результати розрахунків корелюють із експериментальними даними щодо інгібувальної здатності пігментів. Встановлено підвищення корозійної тривкості алюмінієвого сплаву Д16Т та сталі 09Г2С в 0,1% розчині NaCl за додавання цеолітів, модифікованих методом рідкофазного іонного обміну. Інгібувальна дія досліджених цеолітів зумовлена утворенням нерозчинних гідроксидних шарів на сплаві та зростає у ряду Са-цеоліт < Mn-цеоліт < Zn-цеоліт.

В той же час інгібувальна ефективність механохімічно синтезованих цеоліт/фосфатних пігментів залежить від кількісного співвідношення, хімічного складу їх компонентів та природи захищаного металу. Найкращі захисні властивості пігменту «цеоліт/Zn(H₂PO₄)₂» спостерігаються за співвідношення 1:1 для алюмінієвого сплаву Д16Т та 3:1 для сталі 09Г2С. Показано, що додавання до корозивного розчину пігменту «цеоліт/Zn(H₂PO₄)₂» підвищує модуль імпедансу сплаву Д16Т приблизно на два порядки порівняно з пігментом, отриманим рідкофазно, та сумішшю окремих компонентів. У випадку використання пігменту «цеоліт/Ca(H₂PO₄)₂» найвища протикорозійна дія забезпечується при співвідношенні 1:3 для обох металів, що пов'язано з кількістю інгібувального компонента в отриманому пігменті, необхідною для формування ефективної захисної плівки на основі фосфатів кальцію, заліза або алюмінію.

Комплексний пігмент, одержаний комбінованим методом (механохімічне модифікування цеоліту нітратом кальцію з наступною рідкофазною обробкою нітратом цинку та фосфатом натрію), підвищує корозійну тривкість сплаву Д16Т у середовищі 0,1% розчині NaCl, збільшуючи опір переносу заряду металу в 15–30 разів.

Основні опубліковані праці:

1. S.A. Korniy, I.M. Zin, M.-O.M. Danyliak, O.P. Khlopyk, V.S. Protsenko, L.M. Bilyi, M.Ya. Holovchuk, Ya.I. Zin. Protective properties of mechanochemically fabricated zeolite/phosphate anticorrosion pigments for paint coatings // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. No. 3. P. 107-112.
2. Korniy, S.A., Zin, I.M., Khlopyk, O.P. M. Ya. Holovchuk, M.-O. M. Danyliak & S. A. Halaichak. Modification of Synthetic Zeolite with Metal Cations to Increase its Anticorrosion Efficiency // *Mater. Sci*. 2021. Vol.57, No. 1 P. 110–118.
3. Zin I.M., Korniy S.A., Danyliak M.-O.M., Khlopyk O.P., Holovchuk M.Ya. Anti-corrosion protection of aluminium alloy by zeolite doped with zinc, calcium and manganese cations // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2021. Vol. 10, No. 4 P. 1715-1728.
4. Danyliak M.-O.M., Zin I.M., Khlopyk O.P., Holovchuk M.Ya., Korniy S.A. The inhibitory properties of ion-modified zeolite for priming paint coatings // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. No. 6. P. 17-24.
5. Галайчак С.А., Даниляк М.-О.М., Зінь І.М., Хлопик О.П., Головчук М.Я., Дацко Б.М., Зінь Я.І., Корній С.А. Вплив модифікації цеолітів катіонами двохвалентних металів на їх сорбційні та інгібувальні властивості // *Праці НТШ. Хімічні науки*. 2021. Т. LXVI. С. 80–89.

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Отримані комплексні пігменти «цеоліт/Zn(H₂PO₄)₂» та «цеоліт/Ca(H₂PO₄)₂» можуть бути перспективними інгібувальними компонентами лакофарбових покриттів для захисту металів та сплавів у промисловій атмосфері та служити ефективною екологічно безпечною альтернативою комерційним протикорозійним пігментам, зокрема хроматам. Основна перевага створених інгібувальних пігментів на основі алюмосилікатів механохімічним синтезом – це екологічна безпечність, простота технології отримання, пролонгована дія, можливість швидкої утилізації відходів без забруднення довкілля поряд із високою протикорозійною ефективністю.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проєкту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

Проєкт спрямований на проведення фундаментальних наукових досліджень (згідно поданої заявки).

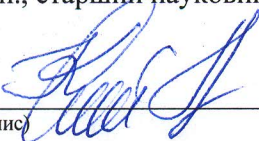
5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.

Отримані наукові результати можуть бути використані для створення промислової технології виробництва нових екологічно безпечних високоефективних комплексних наноструктурованих інгібувальних пігментів для лакофарбових покриттів. Модифіковані синтезованими пігментами лакофарбові ґрунтувальні покриття можуть мати значні перспективи застосування для захисту обладнання та металоконструкцій в хімічній та нафтогазовидобувній промисловості, теплоенергетиці, житлово-комунальному господарстві, переробній промисловості, будівництві, авіації та транспорті.

Примітка: Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування

Науковий керівник Проєкту

Завідувач відділу корозії та протикорозійного захисту
Фізико-механічного інституту НАН України,
д.т.н., старший науковий співробітник



(підпис)

Корній С.А.