

УДК 667.622

doi: 10.20998/2413-4295.2025.01.14

ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПОЛУК В СИСТЕМІ
 Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3

Л. А. ФРОЛОВА*, М. О. НІКІТИН

кафедра технології неорганічних речовин та екології, УДУНТ, Дніпро, УКРАЇНА
*e-mail: 19kozak83@gmail.com

АНОТАЦІЯ Найбільш відомі антикорозійні фарби зазвичай містять інгібітори на основі сполук шестивалентного хрому або свинцю. Застосування цих сполук обмежено, оскільки вони забруднюють навколишнє середовище та спричиняють ризики для здоров'я людей. Все більшого поширення набувають шпінельні сполуки як альтернативні продукти для захисту сталі від корозії. Наприклад, ферити мають загальну формулу MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$ або Ca) і структуру шпінелі. В роботі за допомогою експериментальних досліджень встановлено вплив катіонів на антикорозійні властивості у системі Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3 . Для одержання сполук використовували метод співосадження з подальшим прокалюванням. Для синтезу співосаджених гідроксидів використовували водні розчини солей. Умови синтезу варіювали за наступними параметрами: природа вихідних солей металів, співвідношення катіонів металів. Протикорозійну активність пігментів оцінювали потенціодинамічним методом, шляхом співставлення анодних та катодних поляризаційних кривих, а також розрахованих на підставі тафелівських ділянок кривих потенціалів і струмів корозії. Фазовий склад пігментів визначали рентгенофазовим аналізом. Для вивчення впливу катіонного складу на властивості феритів було використано симплекс-решітчастий план, який вимагає мінімальної кількості експериментів для вивчення впливу факторів на вибрані функції відгуку. Електрохімічні випробування показали, що всі пігменти в системі Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3 захищають сталь від корозії. Такий висновок можна зробити відповідно до зсуву потенціалу корозії до більш позитивних значень проти сталевого зразку у фоновому розчині. Низькі потенціали корозії відповідають високим значенням pH водної витяжки, причому високий антикорозійний ефект спостерігається для складів, що вміщують катіони магнію. Співставлення ізоліній для захисного ефекту і pH водної витяжки показують, практично повне співпадіння. Складні оксидні сполуки магнію уповільнюють як катодний, так і анодний процес.

Ключові слова: пігменти; оксиди; pH витяжки; потенціал; корозія, симплекс-решітчастий план

RESEARCH ANTI-CORROSION PROPERTIES OF COMPOUNDS
IN THE Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3 SYSTEM

L. FROLOVA, M. NIKITIN

Department of Inorganic Materials Technology and Ecology, State University of Science and Technologies, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT The most well-known anti-corrosion paints usually contain inhibitors based on hexavalent chromium or lead compounds. The use of these compounds is limited because they pollute the environment and pose risks to human health and the environment. Spinel compounds are becoming increasingly widespread as alternative products for protecting steel from corrosion. For example, ferrites have the general formula MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$ or Ca) and the spinel structure. The influence of cations on the anti-corrosion properties in the Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3 system was established using experimental studies. The compounds were obtained by the method of coprecipitation with subsequent calcination. Aqueous salt solutions were used to synthesize coprecipitated hydroxides. The synthesis conditions were varied according to the following parameters: the nature of the initial metal salts, the ratio of metal cations. The anti-corrosion activity of the pigments was evaluated by the potentiodynamic method, by comparing the anodic and cathodic polarization curves, as well as the corrosion potential and current curves calculated on the basis of Tafel plots. The phase composition of the pigments was determined by X-ray phase analysis. To study the influence of the cationic composition on the properties of ferrites, a simplex lattice design was used, which requires a minimum number of experiments to study the influence of factors on the selected response functions. Electrochemical tests showed that all pigments in the Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3 system protect steel from corrosion. This conclusion can be made in accordance with the shift of the corrosion potential to more positive values relative to the steel sample in the background solution. Low corrosion potentials correspond to high pH values of the aqueous extract, and a high anti-corrosion effect is observed for compositions containing magnesium cations. Comparison of isolines for protective effect and pH of aqueous extract shows almost complete coincidence. Complex oxide compounds of magnesium slow down both cathodic and anodic processes.

Keywords: pigments; oxides; pH of extract; potential; corrosion; simplex-lattice design

Вступ

Полімерні покриття є широко поширеним методом захисту сталі від корозії. Відомо, що покриття захищають метали від несприятливих впливів атмосферних забруднюючих речовин за

двома основними механізмами: бар'єрний ефект і пасивація поверхні [1]. Найбільш відомі антикорозійні фарби зазвичай містять інгібітори на основі сполук шестивалентного хрому або свинцю. Застосування цих сполук обмежено, оскільки вони

забруднюють навколишнє середовище та спричиняють ризики для здоров'я людей [2].

Нормування антропогенного навантаження призвело до інтенсивних досліджень у різних країнах щодо виявлення альтернативних малотоксичних пігментів. У зв'язку з цим активно ведеться пошук альтернативних пігментів для забезпечення високих захисних властивостей антикорозійних лакофарбових покриттів. Наприклад, перспективним є використання складних оксидів перехідних металів, які є хімічно стійкими, нетоксичними речовинами. Важливо також те, що кількість можливих змішаних оксидів, які можуть бути отримані з різних елементів і з різною кристалічною ґраткою, надзвичайно велика. Складні оксиди в основному отримують шляхом прожарювання оксидних компонентів за високої температури. Складні оксиди металів можна використовувати як антикорозійні пігменти. Ізоморфність структури дає змогу утворювати тверді розчини, що призводять до безперервної зміни їх властивостей.

Перш за все гальмування процесу корозії в складних оксидах, пов'язаний з їх взаємодією з водним середовищем, що приводить до зміни кислотності під пігментованим покриттям. Оскільки в пігментах, у тому числі і в складних оксидах, як відомо, основними катіонами є іони металів, використання яких дає можливість варіювати кислотність середовища і таким чином додатково підсилити антикорозійні властивості пігментів.

В останні роки було запропоновано багато нових пігментів, і ці пігменти можна класифікувати на п'ять основних груп: фосфати металів, борати металів, складні силікати, органічні солі та іонообмінні пігменти. Захисні механізми цих пігментів чітко не вивчені.

Використання фосфату цинку в антикорозійних фарбах широко поширене і добре досліджено у публікаціях [3–5]. Все більшого поширення набувають ферити як альтернативні продукти. Ферити мають загальну формулу MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Mg, Zn$ або Ca) і структуру шпінелі [6,7]. Ферити можуть діяти як бар'єрні пігменти або нейтралізувати дію корозійних речовин, які дифундують через покриття [8]. У цьому випадку, в результаті реакції між карбоновими кислотами, які присутні в зв'язуючому, і антикорозійним пігментом утворюються сполуки, що ущільнюють покриття [9–12]. Крім того, металева підкладка пасивується у лужному середовищі, що утворюється при гідролізі пігменту.

Мета роботи

Метою даної роботи було оцінювання вибраної серії антикорозійних пігментів у лабораторних умовах. Для кількісного аналізу впливу катіонів застосовували симплексний метод планування експерименту.

Методика проведення експерименту

Синтез пігментів проводили наступним чином. На першому етапі одержували полігетерогідроксокомплекси з водних розчинів солей. Концентрація відповідних сульфатів становила 0,5 моль/л, натрій гідроксиду 1 моль/л. Далі осад ретельно промивали дистильованою водою і прожарювали за температури 1000°C. Комплекс антикорозійних властивостей визначали за стандартними методиками [9]. Протикорозійну активність пігментів оцінювали з потенціодинамічних поляризаційних кривих, що отримували за допомогою потенціостата Potentiostat / Galvanostat / ZRA Gamry, підключеного до персонального комп'ютеру з використанням програми Gamry Framework. Швидкість розгортки потенціалу становила 50 мВ/с. Сталеві зразки попередньо шліфували та обробляли в розчині хлоридної кислоти. Визначали потенціал корозії та струм корозії на підставі тафелевських ділянок кривих. Електропровідність визначали за допомогою містка Кольрауша.

Для встановлення залежностей склад-властивості використовували метод симплекс-решітчастого планування експерименту (табл. 1). Як функції відгуку приймали ступінь захисту (z), потенціал корозії (ϕ_{cor}), струм корозії (I_{cor}), рН водної витяжки, зміна потенціал катодного та анодного процесів ($\Delta\phi_a, \Delta\phi_k$), електропровідність (χ). Поверхню функції відгуку на діаграмах «склад-властивість» зображували за допомогою ізоліній, які виконували з використанням математичних моделей.

Ступінь захисту визначали за формулою:

$$z = \left(\frac{I_0^{\text{cor}} - I^{\text{cor}}}{I_0^{\text{cor}}} \right) \times 100, \quad (1)$$

де z – ступінь захисту, %; I_0^{cor} – струм корозії у розчині натрій хлориду, мА/см^2 ; I^{cor} – струм корозії у присутності пігменту, мА/см^2 .

Рентгенограми пігментів отримували на приладі ДРОН-2.0 у монохроматизованому кобальтовому випромінюванні.

Таблиця 1 – План проведення експериментів

№	Склад, частки		
	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO
1	1,00	0,00	0,00
2	0,67	0,33	0,00
3	0,33	0,67	0,00
4	0,00	1,00	0,00
5	0,00	0,67	0,33
6	0,00	0,33	0,67
7	0,00	0,00	1,00
8	0,33	0,00	0,67
9	0,67	0,00	0,33
10	0,33	0,33	0,33
11	фон		

Результати та їх обговорення

Характеристика синтезованих композицій наведена в табл. 2. Залежність інгібиторних показників у вигляді діаграм склад-властивість наведена на рис.1-3.

Таблиця 2 – Антикорозійні характеристики пігментів Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3

№	φ^{co} , мВ	$\Delta\varphi_{\text{a}}$, мВ	$\Delta\varphi_{\text{к}}$, мВ	$I_{\text{cor}}^{\text{cor}}$, мА/см ²	pH	z, %	χ , Ом ⁻¹ м ⁻¹
1	-0,698	0,06	0,062	0,303	6,56	66,78	4,20
2	-0,748	0,02	0,012	0,676	7,41	25,88	4,95
3	-0,638	0,02	0,042	0,611	7,09	33,00	4,13
4	-0,709	0,05	0,03	0,553	7,04	39,36	4,10
5	-0,074	0,03	0,03	0,336	9,13	63,16	3,96
6	-0,738	0,15	0,06	0,101	10,68	88,93	3,49
7	-0,708	0,2	0,18	0,0375	10,69	95,89	1,19
8	-0,709	0,039	0,03	0,0454	10,8	95,02	4,03
9	-0,688	0,02	0,02	0,553	10,00	39,36	4,17
10	-0,698	0,07	0,098	0,275	7,28	69,85	3,99
11	-0,768	0,03	0,04	0,912			

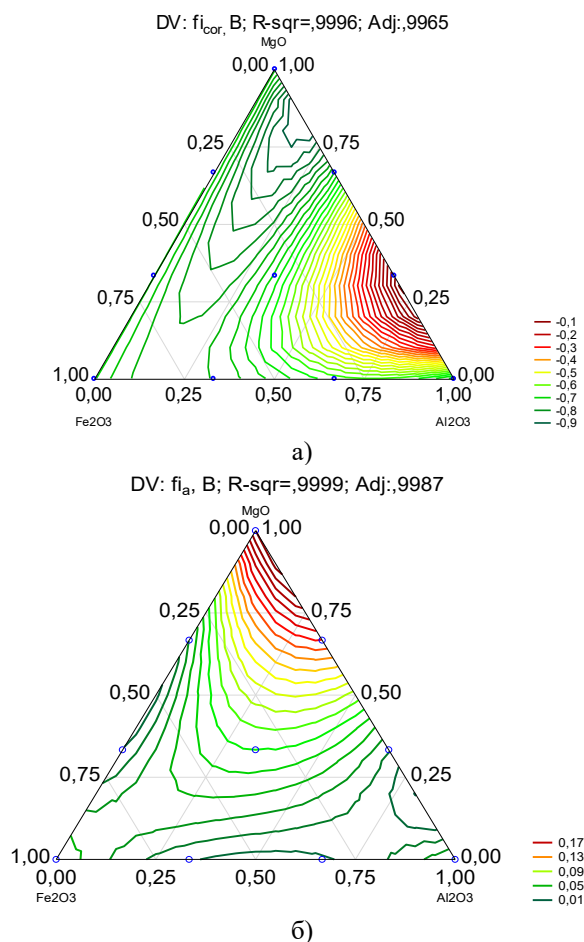


Рис. 1 – Залежність показників пігментів Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3 від складу а- залежність потенціалу корозії; б- залежність потенціалу анодного процесу

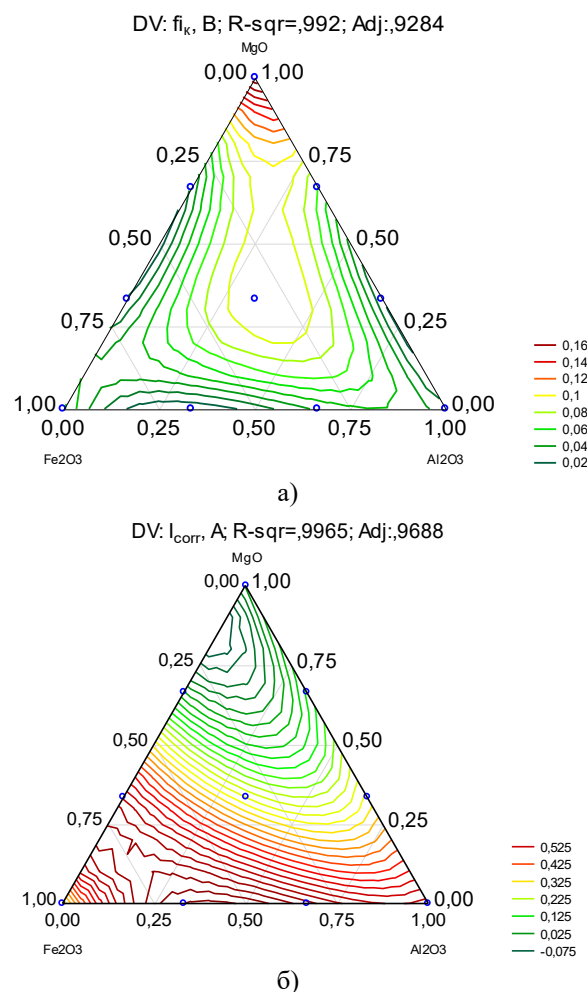


Рис. 2 – Залежність показників пігментів Fe_2O_3 - MgO - Al_2O_3 від складу а- залежність потенціалу катодного процесу; б- залежність току корозії

Електрохімічні випробування показали, що всі пігменти захищають сталь від корозії. Такий висновок можна зробити відповідно до зсуву потенціалу корозії до більш позитивних значень по відношенню до сталевого зразку у фоновому розчині.

Аналіз рис. 1а і 3а показує, що низькі потенціали корозії відповідають високим значенням pH водної витяжки, причому високий антикорозійний ефект спостерігається для складів, що вміщують катіони магнію. Тобто утворення сполук MgFe_2O_4 , FeAlO_3 , MgAl_2O_4 , що утворюються при термообробці, сприяє гальмуванню корозійних процесів. Утворення алюмінатів заліза із співосаджених гідроксидів алюмінію і заліза знижує захисний ефект. Співставлення ізоліній для захисного ефекту і pH водної витяжки показують практично повне співпадіння. Крім того, сполуки магнію уповільнюють як катодний, так і анодний процес.

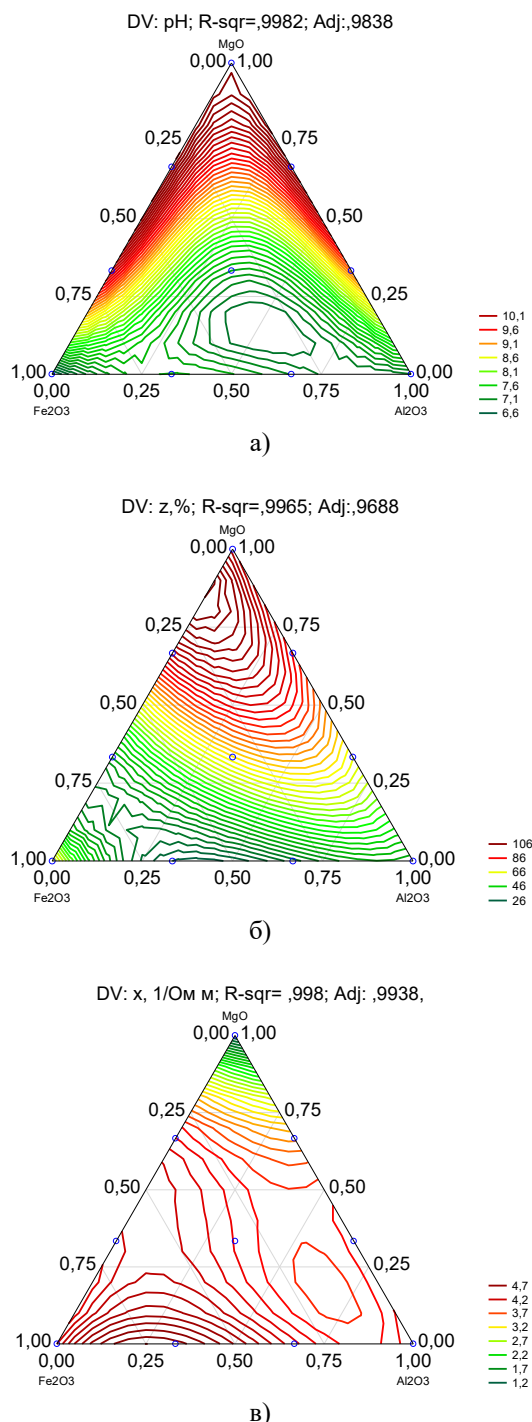


Рис. 3 – Залежність показників пігментів Fe_2O_3 - $MgO-Al_2O_3$ від складу а- рН водної витяжки пігментів, б- захисний ефект, в- електропровідність

Найменша швидкість корозії Ст3 і в анодній і катодній області спостерігається для зразка №7, електропровідність складає $1,19 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Досліджувані зразки (згідно табл. 2, рис. 3) за ступенем їх інгібування можна розташувати наступним чином: $7>8>6>10>1>5$. Потенціали початку корозії зрушуються в область більш позитивних потенціалів, що свідчить про покращення

інгібуючої дії. Найменша швидкість корозії спостерігається для складу №7 (100% Mg). Високий інгібіторний ефект спостерігається також для складів № 6,8.

Найбільш характерні рентгенограми пігментів наведено рис. 4.

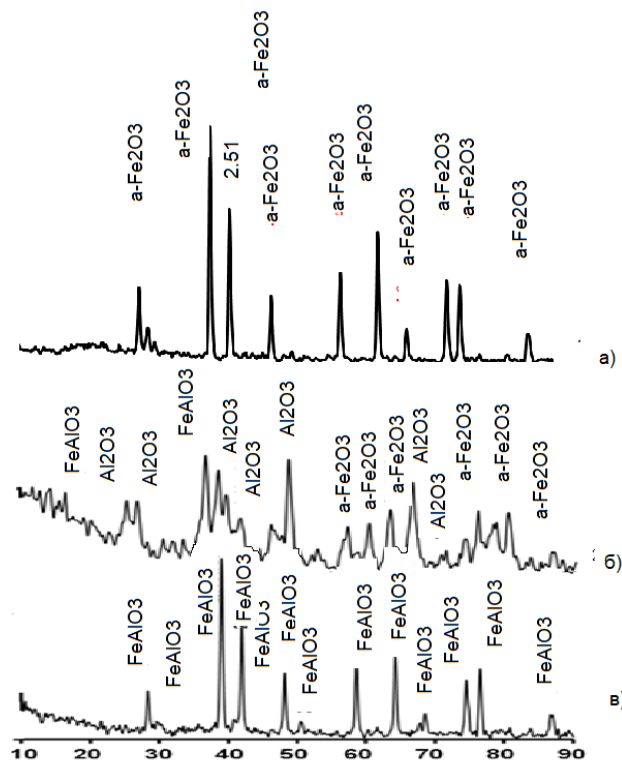


Рис. 4 – Рентгенівські дифрактограми пігментів а- склад 1, б- склад 2, в- склад 3 (табл. 1)

Спільним для всіх рентгенограм є наявність оксидних сполук. Система Fe-Al-O характеризується залежністю фазового складу утворених речовин від вихідного складу. Збільшення кількості алюмінію призводить до появи як сполук $FeAlO_3$, а і індивідуальних оксидів причому антикорозійні властивості знижуються.

Висновок

Усі пігменти, перевірені в цьому дослідженні, здатні інгібувати корозію, про що свідчить зсув потенціалу корозії і нижчі швидкості корозії, отримані для сталі при контакті з пігментними суспензіями. Основні технологічні властивості пігментів визначаються їх катіонним та аніонним складом. Антикорозійні властивості пігментів більшою мірою визначаються наявністю гідроксид-іону, що утворюються при гідролізі оксидних сполук. Найбільший захисний ефект спостерігається в разі використання подвійних

оксидних сполук магнію і феруму, магнію і алюмінію. Захисний ефект в основному визначається уповільненням анодного процесу. При цьому сполуки, які містять катіони алюмінію, прискорюють корозійні процеси. Таким чином, можна створити високоефективні антикорозійні пігменти, вибравши відповідне співвідношення катіонів.

Список литературы

- Gad S. M., Zhou X., Lyon S. B., Emad S. Inhibition mechanism of anticorrosion pigments leached from organic coatings: Comparison between salt spray and immersion testing. *Progress in Organic Coatings*. 2022. № 174. P. 107266. doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107266.
- Akhter P., Arshad A., Hussain M. A review on environmental impacts of paints and strategies for producing eco-friendly-paints. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2024. P. 1–24. doi: 10.1007/s13762-024-05760-z.
- Elmourabit M., Allaoui I., Chaouket F., Draoui K., Ait Aghzzaf A., Raissouni I., Bouchta D. Valorization of phosphate sludge: synthesis of anti-corrosion pigments, physicochemical study and application to the protection of mild steel in a 3% NaCl medium. *Waste and Biomass Valorization*. 2023. № 14 (12). P. 4045–4060. doi: 10.1007/s12649-023-02034-6.
- Yang S., Huang J., Chen J., Noël J. J., Barker I., Henderson J. D., Zhu J. A comparative study on the anti-corrosive performance of zinc phosphate in powder coatings. *Coatings*. 2022. № 12 (2). P. 217. doi: 10.3390/coatings12020217.
- Korniy S. A., Zin I. M., Danyliak M. O., Khlopyk O. P., Datsko B. M. Corrosion inhibition of low-alloy steel by a composite pigment based on zeolite and monocalcium phosphate. *Materials Science*. 2022. № 58 (2). P. 261–267. doi: 10.1007/s11003-022-00658-y.
- Sharma N. Ferrite Nanoparticles for Corrosion Protection Applications. In *Engineered Ferrites and Their Applications*. 2023. P. 227–240. doi: 10.1007/978-981-99-2583-4_12.
- Sayed M. A., Abdelmaksoud W. M. A., Teleb S. M., El-Din A. M., Abo-Aly M. M. Low-cost fabrication and physicochemical characterization of ZnFe_2O_4 nanoparticles as an efficient multifunctional inorganic pigment. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2023. № 20(6). P. 1997–2006. doi: 10.1007/s11998-023-00793-4.
- Dippong T. Characterization and applications of metal ferrite nanocomposites. *Nanomaterials*. 2021. № 12 (1). P. 107. doi: 10.3390/nano12010107.
- Sushant S. K., Choudhari N. J., Patil S., Rendale M. K., Mathad S. N., Pathan A. T. Development of M– NiFe_2O_4 (Co, Mg, Cu, Zn, and rare earth materials) and the recent major applications. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2023. № 32 (2). P. 61–116. doi: 10.3103/S1061386223020061.
- Abd El-Ghaffar M. A., Nooredeen N. M., Youssef E. A., Mousa A. R. M. Alkyd coating containing metal phosphomolybdate/cobalt ferrite nanocomposites as efficient corrosion inhibitor for stainless steel 316L in

saline solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2024. №132. P. 86–110. doi: 10.1016/j.jiec.2023.10.044.

- El-Wahab H. A., Alenezy E. K., Omer N., Abdelaziz M. A., Jame R., Alshareef S. A., Owda M. E. Efficacy of zinc and copper oxide nanoparticles as heat and corrosion-resistant pigments in paint formulations. *Scientific Reports*. 2024. № 14 (1). P. 24413. doi: 10.1038/s41598-024-74345-0.
- Touzi N., Horchani-Naifer K. A study on the preparation and characterization of pigment quality from mill scale steel wastes. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024. № 31 (28). P. 40538–40553. doi: 10.1038/s41598-024-74345-0.

References (transliterated)

- Gad S. M., Zhou X., Lyon S. B., Emad S. Inhibition mechanism of anticorrosion pigments leached from organic coatings: Comparison between salt spray and immersion testing. *Progress in Organic Coatings*, 2022, no. 174, pp. 107266, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107266.
- Akhter P., Arshad A., Hussain M. A review on environmental impacts of paints and strategies for producing eco-friendly-paints. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2024, pp. 1–24, doi: 10.1007/s13762-024-05760-z.
- Elmourabit M., Allaoui I., Chaouket F., Draoui K., Ait Aghzzaf A., Raissouni I., Bouchta D. Valorization of phosphate sludge: synthesis of anti-corrosion pigments, physicochemical study and application to the protection of mild steel in a 3% NaCl medium. *Waste and Biomass Valorization*, 2023, no. 14 (12), pp. 4045–4060, doi: 10.1007/s12649-023-02034-6.
- Yang S., Huang J., Chen J., Noël J. J., Barker I., Henderson J. D., Zhu J. A comparative study on the anti-corrosive performance of zinc phosphate in powder coatings. *Coatings*, 2022, no. 12 (2), pp. 217, doi: 10.3390/coatings12020217.
- Korniy S. A., Zin I. M., Danyliak M. O., Khlopyk O. P., Datsko B. M. Corrosion inhibition of low-alloy steel by a composite pigment based on zeolite and monocalcium phosphate. *Materials Science*, 2022, no. 58(2), pp. 261–267, doi: 10.1007/s11003-022-00658-y.
- Sharma N. Ferrite Nanoparticles for Corrosion Protection Applications. In *Engineered Ferrites and Their Applications*, 2023, pp. 227–240, doi: 10.1007/978-981-99-2583-4_12.
- Sayed M. A., Abdelmaksoud W. M. A., Teleb S. M., El-Din A. M., Abo-Aly M. M. Low-cost fabrication and physicochemical characterization of ZnFe_2O_4 nanoparticles as an efficient multifunctional inorganic pigment. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2023, no. 20 (6), pp. 1997–2006, doi: 10.1007/s11998-023-00793-4.
- Dippong T. Characterization and applications of metal ferrite nanocomposites. *Nanomaterials*, 2021, no. 12 (1), 107, doi: 10.3390/nano12010107.
- Sushant S. K., Choudhari N. J., Patil S., Rendale M. K., Mathad S. N., Pathan A. T. Development of M– NiFe_2O_4 (Co, Mg, Cu, Zn, and rare earth materials) and the recent major applications. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2023, no. 32(2), pp. 61–116, doi: 10.3103/S1061386223020061.
- Abd El-Ghaffar M. A., Nooredeen N. M., Youssef E. A., Mousa A. R. M. Alkyd coating containing metal

- phosphomolybdate/cobalt ferrite nanocomposites as efficient corrosion inhibitor for stainless steel 316L in saline solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, no. 132, pp. 86–110, doi: 10.1016/j.jiec.2023.10.044.
11. El-Wahab, H. A., Alenezzy E. K., Omer N., Abdelaziz M. A., Jame R., Alshareef S. A., Owda M. E. Efficacy of zinc and copper oxide nanoparticles as heat and corrosion-resistant pigments in paint formulations. *Scientific Reports*, 2024, no. 14 (1), p. 24413, doi: 10.1038/s41598-024-74345-0.
12. Touzi N., Horchani-Naifer K. A study on the preparation and characterization of pigment quality from mill scale steel wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, no. 1 (28), pp. 40538–40553, doi: 10.1038/s41598-024-74345-0.

Відомості про авторів (About authors)

Фролова Лілія Анатоліївна – доктор технічних наук, професор, Український державний університет науки та технологій, кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; ORCID: 0000-0001-7970-2264; e-mail: 19kozak83@gmail.com

Frolova Liliya – Doctor of Technical Sciences, Professor, Affiliation, Department of inorganic substances technology and ecology, Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7970-2264; e-mail: 19kozak83@gmail.com

Нікітін Максим Олегович – аспірант, Український державний університет науки та технологій, кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; ORCID: 0009-0009-7912-9977; e-mail: j2zdqd8@gmail.com

Nikitin Maksym – postgraduate student, Ukrainian State University of Science and Technologies, Department of Inorganic Substances Technology and Ecology, Dnipro, Ukraine; ORCID: 0009-0009-7912-9977; e-mail: j2zdqd8@gmail.com

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Фролова Л. А., Нікітін М. О. Дослідження антикорозійних властивостей сполук в системі $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2025. № 1 (23). С. 100–105. doi:10.20998/2413-4295.2025.01.14.

Please cite this article as:

Frolova L., Nikitin M. Research anti-corrosion properties of compounds in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ system. *Bulletin of NTU "KhPI"*. Series: New solutions in modern technologies. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2025, no. 1(23), pp. 100–105, doi:10.20998/2413-4295.2025.01.14.

Надійшла (received) 11.02.2025

Прийнята (accepted) 20.03.2025