

УДК 620.197

ПРОТИКОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО ІНГІБУВАЛЬНОГО ПІГМЕНТА НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО СИЛКАТУ ТА МОНОФОСФАТУ ЦИНКУ

О. П. ХЛОПІК¹, І. М. ЗІНЬ^{1,2}, Б. М. ДАЦКО¹, Л. М. БІЛИЙ¹,
З. А. ДУРЯГІНА², С. А. КОРНИЙ¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка"

Методом механохімічного модифікування отримано композиційний інгібувальний пігмент на основі природного силкату – воластоніту та кислотої солі (монофосфату цинку), який має поліпшені захисні властивості на алюмінієвому сплаві в середовищі слабкокислих атмосферних опадів та переважає за цими характеристиками просту суміш силкату кальцію з монофосфатом цинку. Згідно з результатами досліджень на поверхні сплаву у витяжці пігмента формується ефективна корозійнотривка плівка, що складається з фосфатів кальцію, цинку та алюмінію.

Ключові слова: корозія алюмінієвого сплаву, природний силкат кальцію, монофосфат цинку, протикорозійний пігмент, атмосферні опади, потенціодинамічна поляризація, імпедансна спектроскопія, сканівна електронна мікроскопія.

A composite inhibiting pigment based on natural silicate – wollastonite and acid salt (zinc monophosphate) was obtained by the method of mechanochemical modification. The new composite pigment wollastonite–zinc monophosphate has high protective properties on aluminum alloy in the environment of weakly acidic atmospheric precipitation, and is superior to a simple mixture of calcium silicate and zinc monophosphate in protective characteristics. According to the research results, an effective corrosion-resistant film consisting of calcium, zinc and aluminum phosphates is formed on the surface of the alloy in the extraction of the composite pigment.

Keywords: an aluminum alloy corrosion, natural calcium silicate, zinc monophosphate, anticorrosion pigment, atmospheric precipitation, potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy, scanning electron microscopy.

Вступ. Лакофарбові покриття в середовищі атмосферних опадів поступово втрачають свої захисні властивості внаслідок проникнення молекул води та кисню до металу і розвитку підплівкової корозії. Щоб забезпечити тривалий термін служби, в лакофарбові ґрунтовки додають інгібувальні пігменти, які гальмують електрохімічну корозію металу в місцях наскрізних дефектів покриття. Тут ефективні хроматні пігменти, але, вони надто токсичні і потребують заміни [1, 2].

На сьогодні найпоширенішими їх заміниками є цинк фосфатні інгібувальні пігменти, які додають до лакофарбових покриттів на металах і алюмінієвих сплавах. Однак вони недостатньо захищають в атмосферному середовищі, що зумовлено їх слабкою розчинністю. Раніше зроблено декілька спроб фізично та хімічно модифікувати фосфат цинку, щоб посилити інгібувальний ефект [3–5]. Виявили [6, 7], що його захисну дію на оцинкованій сталі можна поліпшити, поєднуючи в одній суміші з кальційвмісним йонообмінним пігментом. Відомі також спроби використати в лакофарбовому покритті суміш природного силкату кальцію –

воластоніту з фосфатним пігментом [8, 9]. Силікат кальцію посилює захисну дію фосфатного пігмента і сприяє зменшенню його вмісту у покритті. Однак після додавання суміші компонентів у лакофарбове в'язуче безпосередньо під час приготування фарби та використання ортофосфату цинку не вдається забезпечити тісніший взаємозв'язок між ними, а також ефективність інгібованого покриття в атмосферному середовищі.

Водночас воластоніт взаємодіє з розбавленими або слабкими кислотами з виділенням в розчин катіонів кальцію та утворенням на поверхні гелю кремнезему [10]. При 25°C за рН > 4 він розчиняється нестехіометрично з переважним вивільненням катіонів кальцію [11]. Встановлено [12], що наноструктурований силікат кальцію хемосорбує фосфат-іони H_2PO_4^- з водного розчину з високою селективністю порівняно з іншими аніонами. При цьому змінюється морфологія вихідного силікату, а на його поверхні рентгенівським аналізом виявили брушит: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Це підштовхнуло до розроблення композиційного пігмента на основі природного силікату кальцію та кислого фосфату [13]. Механохімічним модифікуванням отримали композиційний пігмент на основі водного алюмосилікату натрію (Na-A цеоліту) та монофосфату цинку, який захищає алюмінієвий сплав від корозії внаслідок утворення на поверхні захисної фосфатної плівки [14]. Посилення його протикорозійної дії пов'язане із частковою аморфізацією під час механохімічного модифікування та, відповідно, зміною розчинності.

Мета цього дослідження – вивчити ефективність інгібування корозії алюмінієвого сплаву в середовищі атмосферних опадів композиційним пігментом на основі природного силікату кальцію (воластоніту) та монофосфату цинку, одержаним механохімічним модифікуванням.

Матеріали та методика. Електрохімічними методами досліджували інгібування корозії алюмінієвого сплаву у витяжках воластоніту, монофосфату цинку, їх простої суміші та композиційного пігмента воластоніт–монофосфат цинку за концентрації 1 g/l у 0,1%-му розчині NaCl, який моделював слабкіслі дощові опади у промисловій атмосфері [15, 16]. Водневий показник корозійного розчину доводили до п'яти, додаючи H_2SO_4 . Використовували зразки алюмінієвого сплаву Д16Т з таким хімічним складом (wt%): 90,8...94,7 Al, 3,8...4,9 Cu, 1,20...1,80 Mg, 0,30...0,90 Mn, 0,5 Si, до 0,5 Fe, до 0,3 Zn (ГОСТ 4784-97).

Композиційний пігмент отримували механохімічною модифікацією воластоніту–монофосфатом цинку у високоенергетичному планетарному млині Retsch PM100 упродовж 1 h за швидкості обертання помольного циліндра 200 rpm. Масове співвідношення в помольній суміші однозаміщеного монофосфату цинку та воластоніту 1:3. Хімічний склад вихідного воластоніту за результатами рентгено-спектрального мікроаналізу такий (wt%): 41,25 O; 23,22 Si; 35,43 Ca.

Електрохімічну поведінку зразків у 0,1%-му розчині NaCl з додаванням пігментів досліджували методом потенціодинамічної поляризації, використовуючи потенціостат-гальваностат VersaStat 3 (AMETEK Scientific Instruments), насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий. Швидкість сканування потенціалу 2 mV/s. Робоча площа зразка 1 cm².

Імпедансні спектри сплаву знімали за потенціалу вільної корозії у діапазоні частот 10000...0,01 Hz. Амплітуда прикладеного сигналу становила 10 mV. Використовували триелектродну комірку, яка складалася з насиченого хлоридсрібного електрода порівняння, платинового допоміжного та робочого зразка 1 cm². Зразки перед зануренням у корозивне середовище обробляли шліфувальним папером марок P320 та P600 і знежирювали ацетоном. Для розрахунку імпедансних характеристик сплаву у витяжках пігментів використовували програму EIS Spectrum Analyser [17].

Морфологію поверхні композиційного пігмента вивчали на сканівному електронному мікроскопі (СЕМ) Zeiss EVO-40XVP. Візуально зразки після корозійних випробувань у витяжках пігментів оглядали з допомогою USB-мікроскопа Kropos за збільшення у 10 разів.

Результати та їх обговорення. СЕМ-дослідження виявили, що вихідна суміш для приготування пігмента (рис. 1а) містить голкоподібні кристали природного силікату кальцію за співвідношення довжини до діаметра 5 : 15 та округліші часточки порошку монофосфату цинку. Продукт механохімічної взаємодії воластоніту та монофосфату цинку (рис. 1б) складається з округлих, дещо видовжених, частинок силікату кальцію розмірами до 5 μm , покритих, імовірно, аморфним кремнеземом [18]. Водночас зафіксували менші частинки діаметром 1 μm , спричинені, імовірно, фосфатами кальцію та цинку, що виникли під час механохімічної взаємодії воластоніту та кислотої солі – монофосфату цинку [19].

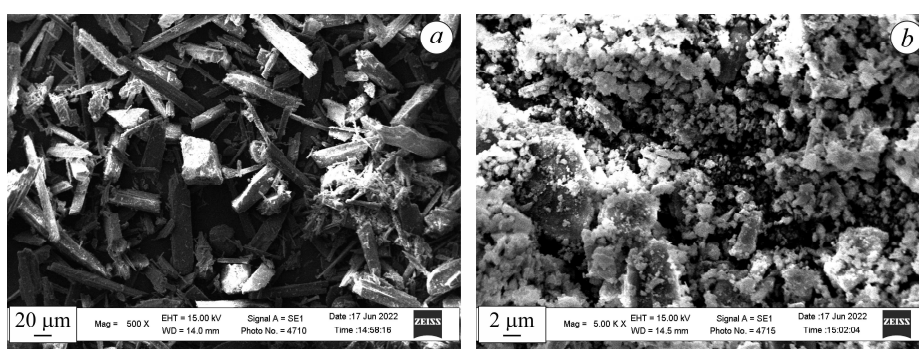


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення порошоків: *a* – проста суміш компонентів; *b* – композиційний пігмент, отриманий методом механохімічного модифікування: співвідношення воластоніт–монофосфат цинку 3:1.

Fig. 1. Electron microscopic images: *a* – a simple mixture of components; *b* – a composite obtained by the method of mechanochemical modification: with a ratio of wollastonite–zinc monophosphate equal to 3:1.

На рис. 2 подано потенціодинамічні поляризаційні криві зразків сплаву Д16Т після 3 h експозиції у досліджуваних розчинах з переважальним катодним контролем корозії металу. Значення електродного потенціалу ($E_{\text{сонт}}$) сплаву в неінгібованому хлоридному розчині встановилось на рівні $-0,49\text{ V}$ (табл. 1).

Рис. 2. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву після 3 h витримки в 0,1%-му розчині NaCl без (1) та з додаванням 1 g/l пігментів: 2 – воластоніту; 3 – монофосфату цинку; 4 – суміші воластоніт–монофосфат цинку за співвідношення 3:1; 5 – композиційного пігмента.

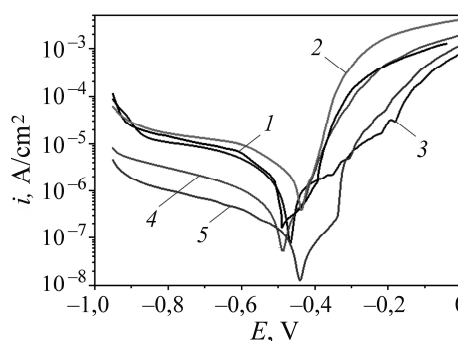


Fig. 2. Polarization curves of aluminum alloy after 3 h of exposure in 0.1% NaCl solution without (1) and with the addition of pigments: 2 – wollastonite; 3 – zinc monophosphate; 4 – wollastonite–monophosphate zinc mixture at 3:1 mass ratio; 5 – composite pigment.

Таблиця 1. Електрохімічні характеристики сплаву Д16Т після 3 h експозиції в досліджуваних розчинах

Корозивне середовище	$E_{\text{corr}}, \text{V}$	$i_{\text{corr}}, \text{A/cm}^2$
0,1%-ий розчин NaCl	-0,49	$5,70 \cdot 10^{-6}$
Витяжка воластоніту	-0,44	$8,50 \cdot 10^{-6}$
Витяжка монофосфату цинку	-0,47	$4,82 \cdot 10^{-6}$
Витяжка суміші воластоніт-монофосфат цинку	-0,49	$8,52 \cdot 10^{-7}$
Витяжка композиційного пігмента	-0,44	$2,39 \cdot 10^{-7}$

У витяжках пігментів суттєвих його змін не спостерігали. Найбільше потенціал вільної корозії сплаву (50 mV) зміщується у бік позитивних значень у витяжках воластоніту та композиційного пігмента. У розчинах воластоніту та монофосфату цинку, взятих окремо, катодні та анодні поляризаційні струми на алюмінієвому сплаві найвищі та становлять $8,50 \cdot 10^{-6}$ та $4,82 \cdot 10^{-6}$ A/cm², відповідно. Під дією простої суміші воластоніт-монофосфат цинку катодний струм знижується, але без суттєвого впливу на анодне розчинення металу. У розчині композиційного пігмента значення струмів катодної та анодної поляризації мінімальні, що вказує на незначну корозію сплаву. Отже, механохімічною модифікацією воластоніту монофосфатом цинку можна поліпшити протикорозійні властивості композиційного пігмента через значне уповільнення електрохімічних реакції порівняно з простою сумішшю монофосфату цинку та воластоніту.

Результати дослідження корозійної тривкості алюмінієвого сплаву у витяжках пігментів методом електрохімічної імпедансної спектроскопії наведено на рис. 3.

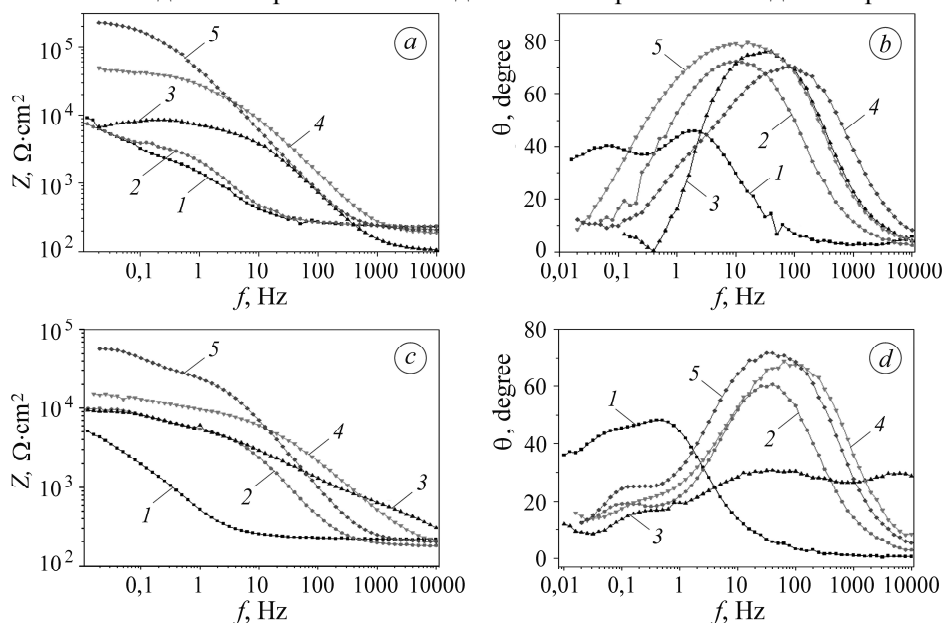


Рис. 3. Частотні залежності модуля імпедансу та фазового кута алюмінієвого сплаву після 3 h (a, b) та тижневої (c, d) витримки в 0,1%-му розчині NaCl без (1) та з додаванням 1 g/l пігментів: 2 – воластоніту; 3 – монофосфату цинку; 4 – суміші воластоніт-монофосфат цинку за співвідношення 3:1; 5 – композиційного пігмента.

Fig. 3. Frequency dependences of the impedance module and phase angle of the aluminum alloy after 3 h (a, b) and week (c, d) exposure in 0.1% NaCl solution without (1) and with the addition of 1 g/l pigments: 2 – wollastonite; 3 – zinc monophosphate; 4 – wollastonite-monophosphate zinc mixture at 3:1 mass ratio; 5 – composite pigment.

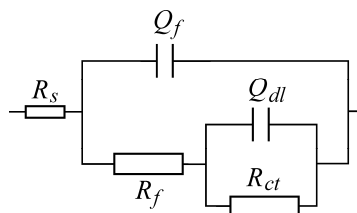
Встановили, що модуль імпедансу ($Z_{0,1}$) зразків за частоти 0,1 Hz в неінгібованому хлоридному розчині становить $3,1 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, а після додавання до нього окремо воластоніту або монофосфату цинку – не перевищує $8 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Недостатня ефективність монофосфату цинку спричинена руйнуванням оксидної плівки на сплаві. Після додавання в розчин простої суміші воластоніту та монофосфату цинку модуль імпеданса $Z_{0,1}$ сплаву підвищується до $4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Найбільше його зростання, а отже, і поліпшення захисних властивостей виявили за додавання в хлоридний розчин пігмента воластоніт–монофосфат цинку, синтезованого механічно. Модуль імпедансу сплаву при цьому досягає $1,9 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Такий результат можна пояснити дифузійними процесами та хімічною взаємодією обох компонентів, які супроводжуються утворенням на частинках воластоніту фосфатних сполук кальцію та цинку з підвищеними протикорозійними характеристиками.

Частотна залежність фазового кута сплаву у витяжках пігментів має два максимуми, які взаємно перекриваються, утворюючи спільний розширений пік (рис. 3). За низьких частот струму максимум відповідає електричному шару поверхні сплаву, що вільно кородує. Його поява за середніх частот свідчить про утворення на металі захисної плівки [20–22]. Модуль максимуму кута найбільший у витяжці пігмента, що свідчить про ефективні захисні характеристики сформованої захисної плівки та узгоджується з відомими результатами [22].

Імпедансні спектри алюмінієвого сплаву (рис. 3) після витримок 3 та 168 h у витяжках пігментів у корозивному середовищі моделювали за допомогою електричного еквівалентного кола (рис. 4) та програми EIS Spectrum Analyser [17]. У колі R_s – опір корозивного середовища; Q_f – ємність захисної поверхневої плівки на сплаві, виражена через елемент сталої фази; R_f – опір електролітичного середовища в порах захисної плівки; Q_{dl} – ємність електричного подвійного шару на металі, виражена через елемент сталої фази; R_{ct} – опір перенесенню заряду металу. Елемент сталої фази використовували замість ємності, щоб врахувати вплив на експериментальні результати гетерогенності поверхні металу та неідеальну ємнісну поведінку захисної плівки.

Рис. 4. Еквівалентна електрична схема, що моделює корозію алюмінієвого сплаву.

Fig. 4. Equivalent electrical circuit that simulates the corrosion of aluminium alloy.



Встановили (табл. 2), що опір R_{ct} в неінгібованому 0,1%-му розчині NaCl та з додаванням 1 g/l воластоніту або монофосфату цинку на початку витримки не перевищує $11\,400 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Водночас провідність Y_0 елемента сталої фази Q_{dl} металу знаходиться в межах $1,4 \cdot 10^{-3} \dots 5,96 \cdot 10^{-5} \text{ s}^n / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$, що вказує на локальну корозію сплаву. Захисна плівка на сплаві в контрольному середовищі та в розчинах з воластонітом або монофосфатом вкрита дефектами. Значення її опору R_f низькі і знаходяться в межах $3000 \dots 6500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, а провідність Y_0 елемента сталої фази Q_f надто висока. Опір перенесенню заряду сплаву, витриманого в корозивному розчині з додаванням простої суміші воластоніту і монофосфату цинку, після 3 h витримки становить $46200 \Omega \cdot \text{cm}^2$, а провідність Y_0 елемента сталої фази Q_{dl} дорівнює $9,72 \cdot 10^{-6} \text{ s}^n / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$. Композиційний пігмент монофосфат цинку–воластоніт підвищує опір перенесенню заряду R_{ct} у 2,3 рази та знижує провідність Y_0 елемента сталої фази Q_{dl} сплаву порівняно з простою сумішшю його компонентів. Опір захисної плівки на сплаві у розчині композиційного пігмента у 16 разів вищий, ніж у витяжці простої суміші монофосфату цинку та воластоніту.

Таблиця 2. Характеристики еквівалентного електричного кола (див. рис. 5), розраховані на основі імпедансних спектрів алюмінієвого сплаву в інгібованих розчинах

Номер кривої (рис. 3)	$R_{ct}, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{dl}(Y_0), s^n/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}(n)$	$R_f, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_f(Y_0), s^n/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_f(n)$
3 h витримки						
1	7309	$1,38 \cdot 10^{-4}$	0,84	2976	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,76
2	11400	$1,42 \cdot 10^{-3}$	0,85	3309	$8,51 \cdot 10^{-5}$	0,84
3	1962	$5,96 \cdot 10^{-5}$	0,93	6508	$4,61 \cdot 10^{-6}$	0,89
4	46200	$9,72 \cdot 10^{-6}$	0,44	8020	$2,01 \cdot 10^{-6}$	0,907
5	106150	$7,35 \cdot 10^{-6}$	0,80	128530	$3,49 \cdot 10^{-6}$	0,92
168 h витримки						
1	14034	$8,35 \cdot 10^{-4}$	0,58	3162	$5,52 \cdot 10^{-4}$	0,79
2	5551	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,96	2805	$4,42 \cdot 10^{-4}$	0,83
3	7679	$2,44 \cdot 10^{-4}$	0,62	4999	$9,11 \cdot 10^{-6}$	0,86
4	40564	$4,07 \cdot 10^{-5}$	0,44	9777	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,91
5	43026	$4,42 \cdot 10^{-5}$	0,77	25907	$3,16 \cdot 10^{-6}$	0,90

При цьому значення провідності Y_0 елемента сталої фази Q_f , яка характеризує ємність плівки, у витяжці суміші монофосфат цинку–воластоніт та композиційного пігмента знаходяться в діапазоні $2 \cdot 10^{-6} \dots 3,5 \cdot 10^{-6} s^n/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$. Розраховані характеристики імпедансу R_f та $Q_f(Y_0)$ свідчать про формування на сплаві у витяжці композиційного пігмента поверхневої плівки з найвищими захисними характеристиками проти інших пігментів.

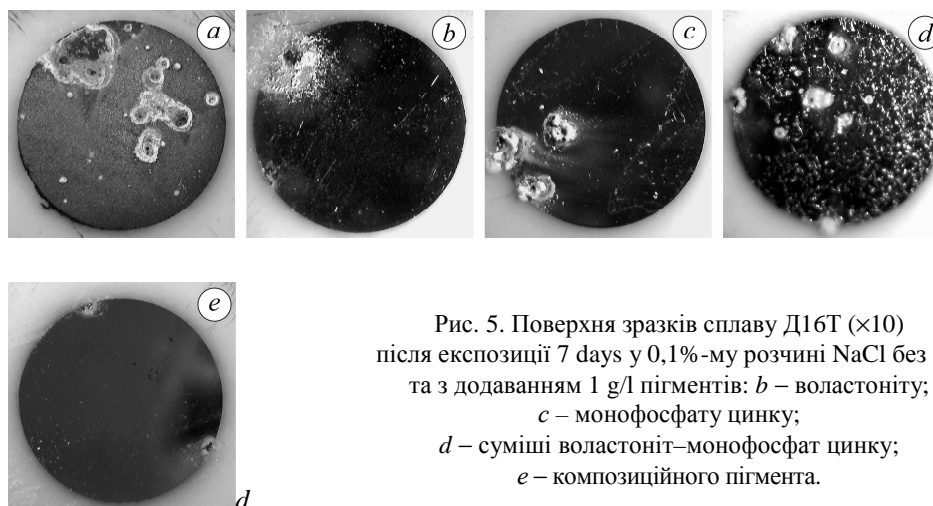


Рис. 5. Поверхня зразків сплаву Д16Т ($\times 10$) після експозиції 7 days у 0,1%-му розчині NaCl без (a) та з додаванням 1 g/l пігментів: b – воластоніту; c – монофосфату цинку; d – суміші воластоніт–монофосфат цинку; e – композиційного пігмента.

Fig. 5. Surface of D16T alloy samples ($\times 10$) after exposure for 7 days in 0.1% NaCl solution without (a) and with the addition of 1 g/l pigments: b – wollastonite; c – zinc monophosphate; d – wollastonite–monophosphate zinc mixture; e – composite pigment.

У неінгібованому корозивному середовищі та з додаванням до нього воластоніту або монофосфату цинку на поверхні зразків виявили інтенсивну локальну корозію зі скупченням біло-сірих її продуктів довкола виразок (рис. 5). У витяжці монофосфату цинку на поверхні металу зафіксували інтенсивну локальну корозію та утворення нерівномірної плівки з продуктів взаємодії кислого фосфату з

алюмінієм. Зразки у витяжці композиційного пігмента найменш схильні до локальної корозії.

Підвищену захисну ефективність композиційного пігмента на алюмінієвому сплаві можна пояснити утворенням у його складі аморфних фосфатних сполук з більшими, ніж у слабозчинному ортофосфаті цинку, добутками розчинності та синергічною взаємодією з аморфним кремнеземом. Тому він здатний формулювати на поверхні сплаву корозійнотривку плівку з фосфатів кальцію, цинку та алюмінію. Priscillia Laniesse з колегами [19], вивчаючи взаємодію за кімнатної температури порошку воластоніту з розчином фосфорної кислоти, який додатково містив катіони Al^{3+} та Zn^{2+} , встановили, що кінцевий продукт складається з воластоніту, суміші брушиту, аморфних кремнезему та алюмінію-цинк фосфату з додатком кальцію. У нашому випадку, імовірно, утворилися подібні речовини в умовах твердофазної механохімічної взаємодії воластоніту та монофосфату цинку.

ВИСНОВКИ

Методом механохімічного модифікування отримано композиційний інгібувальний пігмент на основі природного силікату – воластоніту і кислій солі – монофосфату цинку, який найбільше знижує струм корозії алюмінієвого сплаву, ніж вихідні компоненти композиції, в середовищі слабокислих атмосферних опадів. При цьому корозія відбувається за змішаного катодно-анодного контролю через формування захисної плівки. Композиційний пігмент монофосфат цинку-воластоніт підвищує опір перенесенню заряду металу більш ніж удвічі проти простої суміші його компонентів. Опір захисної плівки на сплаві у його витяжці у 16 разів вищий, ніж у простій суміші монофосфату цинку та воластоніту. Одержаний пігмент воластоніт-монофосфат цинку має підвищені захисні властивості на алюмінієвому сплаві в середовищі слабокислих атмосферних опадів, за протикорозійною ефективністю переважає просту суміш силікату кальцію з монофосфатом цинку і перспективний для застосування в лакофарбових покриттях на алюмінієвих сплавах.

1. 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 // Prog. in Org. Coat. – 2017. – **102**. – P. 2–7.
2. Chromate replacement: what does the future hold? / O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis // npj Materials Degradation. – 2018. – **2**. – Article number: 12.
3. Lenz D. M., Delamar M., and Ferreira C. A. Improvement of the anticorrosion properties of polypyrrole by zinc phosphate pigment incorporation // Prog. Org. Coat. – 2007. – **58**. – P. 64–69.
4. The effects of zinc aluminum phosphate (ZPA) and zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) mixtures on corrosion inhibition performance of epoxy/polyamide coating / S. M. Mousavi-fard, P. M. Mohammadi Nouri, M. M. Attar, and B. Ramezanzadeh // J. of Industrial and Eng. Chemistry. – 2013. – **19**. – P. 1031–1039.
5. Naderi R. and Attar M. M. The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in Protective Performance and cathodic disbondment of epoxy coating // Corr. Sci. – 2010. – **52**. – P. 1291–1296.
6. Specific features of the corrosion inhibition of an aluminum alloy by a nonchromate pigment mixture / I. M. Zin', S. B. Lyon, L. M. Bilyi, and M. B. Tymus' // Materials Science. – 2008. – **44**, № 5. – P. 638–645.
7. 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.
8. Hare C. H. Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments // Paint & Coatings Industry. – March, 1998. – P. 74–82.

9. *Hare C. H.* Corrosion Control of Steel by Organic Coatings. – Uhlig's Corrosion Handbook, 2011. – P. 971–983.
10. *Мансуров З. А., Мофа Н. Н., Черноглазова Т. В.* Волластонит – универсальный армирующий наполнитель композиционных материалов: монография. – Алматы: Казахск. ун-т им. Аль-Фараби, 2018. – 308 с.
11. *Formation, growth and transformation of leached layers during silicate minerals dissolution: The example of wollastonite* / J. Schott, O. S. Pokrovsky, O. Spalla, F. Devreux, A. Gloter, and J. A. Mielczarski // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2012. – **98**. – P. 259–281.
12. *Calcium–phosphorus interactions at a nano-structured silicate surface* / D. C. Southam, T. W. Lewis, A. J. Mc Farlane, T. Borrmann, and J. H. Johnston // *J. of Colloid and Interface Sci.* – 2008. – **319**. – P. 489–497.
13. *Physico-chemical properties of anti-corrosion pigment based on nanoporous zeolite and zinc monophosphate* / S. Korniy, I. Zin, S. Halaichak, B. Datsko, O. Khlopyk, M.- O. Danyliak, M. Holovchuk // *App. Nanoscience*. – 2022. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02592-6>
14. *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.
15. *Comparison of testing solutions on the protection of Al-alloys using a Mg-rich primer* / D. Battocchi, A. M. Simões, D. E. Tallman, and G. P. Bierwagen // *Corr. Sci.* – 2006. – **48**. – P. 2226–2240.
16. *Волошин І. М., Собечко О. Р.* Кислотні опади міста Львова: їх хімізм, металізація природних компонентів. – Львів: ЛДФУК, 2013. – 316 с.
17. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>
18. *Dissolving behavior and calcium release from fibrous wollastonite in acetic acid solution* / P. Ptáček, M. Nosková, J. Brandštetr, F. Šoukal, and T. Opravil // *Thermochemica Acta*. – 2010. – **498**. – P. 54–60.
19. *Setting and hardening process of a wollastonite-based brushite cement* / P. Laniesse, C.C. Dit Coumes, A. Poulesquen, A. Bourchy, A. Mesbah, G. Le Saout, and P. Gaveau // *Cement and Concrete Res.* – 2018. – **106**. – P. 65–76.
20. *Pitting and passivation of Al alloys and Al-based metal matrix composites* / F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, and H. Shih // *J. of the Electrochem. Soc.* – 1990. – **137**. – P. 78–82.
21. *Tan Y. J., Bailey S., and Kinsella B.* An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) // *Corr. Sci.* – 1996. – **38**, № 9. – P. 1545–1561.
22. *Mohammed E. A. A., Keersmaecker M. De, and Adriaens A.* Inhibition of the corrosion of iron heritage objects after treatment with long-chain monocarboxylic acids in ethanolic solutions // *Prog. in Org. Coat.* – 2016. – **101**. – P. 225–232.

Одержано 05.01.2023