

ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО ІНГІБУВАЛЬНОГО ПІГМЕНТУ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО СИЛКАТУ КАРЦІЮ ТА МОНОФОСФАТУ ЦИНКУ В АЛКІДНОМУ ПОКРИТТІ НА ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ

О. П. ХЛОПІК¹, І. М. ЗІНЬ^{1,2}, С. А. КОРНІЙ¹, Б. М. ДАЦКО¹, Л. М. БІЛИЙ¹

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

² Національний університет "Львівська політехніка"

Механохімічним модифікуванням отримано композиційний інгібувальний пігмент на основі природного силкату кальцію та монофосфату цинку. Екстракти пігменту знижують густину струму корозії та підвищують опір переносу заряду вуглецевої сталі в середовищі слабокислих атмосферних опадів внаслідок утворення на її поверхні захисної плівки. У складі цієї плівки виявлено фосфор, цинк та кальцій, що вказує на утворення фосфатів. Додавання композиційного пігменту до ґрунтувального шару алкідного покриття суттєво підвищує його корозійну тривкість порівняно з неінгібованим зразком. Отриманий композиційний пігмент має підвищені захисні властивості в середовищі слабокислих атмосферних опадів і перспективний для застосування в лакофарбових покриттях на вуглецевих сталях.

Ключові слова: корозія сталі, природний силкат кальцію, монофосфат цинку, протикорозійний пігмент, середовище слабокислих атмосферних опадів, потенціодинамічна поляризація, імпедансна спектроскопія, сканівна електронна мікроскопія.

A composite inhibiting pigment based on natural calcium silicate and zinc monophosphate was obtained by mechanochemical modification. Pigment extracts reduce the corrosion current density and increase the resistance to charge transfer of carbon steel in the slightly acidic atmospheric precipitations due to the formation of a protective film on its surface. The presence of phosphorus, zinc, and calcium was found in the composition of this film, which indicates the formation of phosphates. Adding a composite pigment to the priming layer of the alkyd coating significantly increases its corrosion resistance compared to the uninhibited sample. The obtained composite pigment has increased protective properties in the slightly acidic atmospheric precipitations and is promising for use in paint coatings on carbon steels.

Keywords: corrosion of steel, natural calcium silicate, zinc monophosphate, anticorrosion pigment, slightly acidic atmospheric precipitations, potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy, scanning electron microscopy.

Вступ. Нанесення захисних лакофарбових матеріалів є найпоширенішим способом захисту від корозії металевих виробів та конструкцій. Основна роль такого покриття полягає в ізоляції металу внаслідок створення ефективного бар'єра на шляху корозивного середовища. Проте деградація лакофарбового шару поруч із випадковими механічними пошкодженнями під час експлуатації може стати причиною розвитку електрохімічної корозії під покриттям чи в околі дефекту [1, 2]. Для збільшення довговічності такого полімерного шару до складу ґрунтовки додатково вводять інгібувальні пігменти. Сполуки на основі шестивалентного хрому є ефективними інгібіторами корозії та успішно впроваджені в протикорозійні ґрунтовки, однак, вони надто токсичні і потребують заміни [3]. Найпоширенішими

замінниками хроматів є цинк-фосфатні інгібувальні пігменти, які додають до багатьох лакофарбових покриттів, зокрема епоксидних, поліуретанових, перхлорвінілових та алкідних [4]. Проте одинарні фосфатні інгібувальні пігменти мають недостатні захисні властивості.

Для підсилення захисної дії фосфатного пігменту в лакофарбовому покритті відомі спроби використання цинк фосфату разом з природним силікатом кальцію – воластонітом [5–7]. Виявили [7] синергізм захисної дії за спільного використання цинку фосфату та кальцію силікату в композитному орґано-неорґанічному покритті на сталевих листах (захисний ефект суттєвіший порівняно з використанням окремих речовин). На поверхні сталі фіксували утворення захисної плівки, яка складалась здебільшого з Ca, C і O, а також Si, P та Zn. Також відомі спроби отримання комбінованих пігментів на основі цинк фосфату та воластоніту хімічним синтезом [8, 9]. Отримані пігменти [7], які склались з фосфатної оболонки та силікатного ядра, показали високу ефективність захисту від корозії сталеві арматури у сульфатному розчині.

Раніше [10] здійснено механохімічну модифікацію воластоніту монофосфатом цинку. Екстракт цього пігменту проявив високу ефективність в інґбуванні корозії алюмінієвого сплаву в синтетичному кислому дощі. Однак протикорозійна ефективність та механізм захисної дії інґбувальних пігментів на сталі можуть змінюватися. Тому мета роботи – дослідити ефективність композиційного пігменту на основі природного силікату кальцію (воластоніту) та монофосфату цинку на захисні властивості алкідного покриття на вуглецевій сталі.

Матеріали та методики досліджень. Електрохімічними методами досліджували інґбування корозії маловуглецевої сталі у витяжках воластоніту, монофосфату цинку, їх простої суміші та композиційного пігменту “воластоніт/фосфат” за концентрації 1 г/л в 0,1%-му розчині NaCl, який моделював слабкі кислі дощові опади у промисловій атмосфері [11, 12]. Значення рН 5 корозивного розчину досягали додаванням H₂SO₄.

Композиційний пігмент отримували механохімічним модифікуванням воластоніту монофосфатом цинку у високоенергетичному планетарному млині Retsch PM100 впродовж 1 h за швидкості обертання циліндра 200 rpm [13]. Масове співвідношення в помольній суміші між однозаміщеним цинк фосфатом та воластонітом 1 : 1; 1 : 3 та 3 : 1.

Електрохімічну поведінку сталевих зразків у 0,1%-му розчині NaCl з додаванням пігментів досліджували методами потенціодинамічної поляризації та електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS), використовуючи потенціостат /гальваностат VersaStat 3 (АМТЕК Scientific Instruments), насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий електрод. Швидкість сканування потенціалу 2 mV/s. Імпедансні спектри маловуглецевої сталі знімали за потенціалу вільної корозії у діапазоні частот 10000...0,01 Hz. Амплітуда прикладеного сигналу 10 mV. Використовували триелектродну комірку, яка складалась з насиченого хлоридсрібного електрода порівняння, платинового допоміжного та робочого електрода. Робочим електродом слугували зразки маловуглецевої конструкційної сталі (Сталь 20). Площа робочої поверхні зразків металу становила 1 cm². Зразки металу перед зануренням у корозивне середовище обробляли шліфувальним папером марок P320 та P600 і знежирювали ацетоном.

Морфологію поверхні зразків після корозійних випробувань досліджували на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP зі системою EDX мікроаналізу INCA Energy 350.

Композиційний пігмент вводили у лакофарбове покриття за концентрації 10 vol.%. Для його розподілення в алкідному зв’язувальному суміші диспергували на приладі УЗДН-А. Одержану інґбовану композицію наносили на пластини

сталі (150×75×3 mm) як ґрунтовку за допомогою прямокутного аплікатора. Після її висихання до відлипу на зразки наносили другий шар неінгібованого алкідного лаку та витримували до повного тверднення впродовж 7 days за 20°C. Поверхню металу перед нанесенням покриття готували відповідно до ДСТУ ISO 12944-6:2019. Товщина алкідних покриттів становила 110±5 μm.

Захисні властивості покриттів досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії. Вивчали покриття зі штучно наведеними наскрізними дефектами Ø1 mm.

Для розрахунку імпедансних характеристик зразків використовували програму EIS Spectrum Analyser [14] та еквівалентні електричні кола (рис. 1).

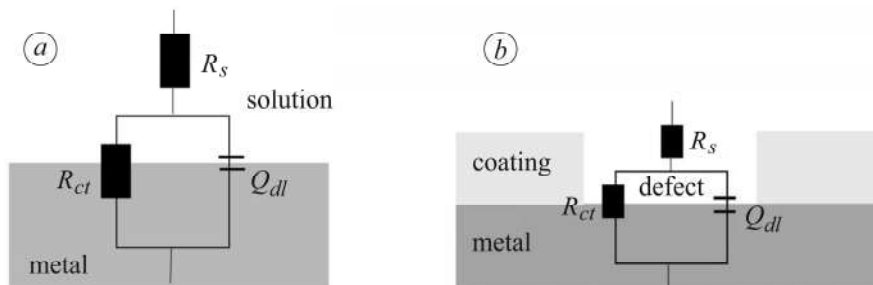


Рис. 1. Еквівалентне електричне коло для моделювання корозії сталевих зразків у розчинах (а) і з дефектними алкідними покриттями (б).

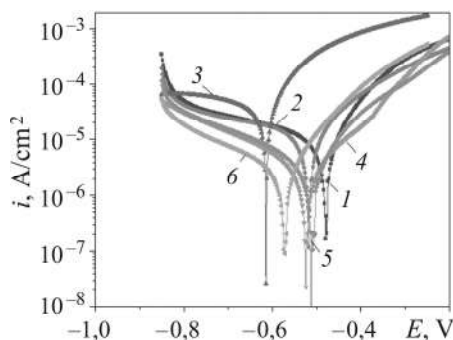
Fig. 1. Equivalent electric circuit for simulating corrosion of steel samples in solutions (a) and with defective alkyd coatings (b).

Оглядали сталеві зразки з пошкодженими алкідними покриттями після корозійних випробувань на USB-мікроскопі Kronos за збільшення у 10 разів.

Результати досліджень та їх обговорення. Потенціостатичні поляризаційні криві після 3 h експозиції зразків у корозивних розчинах (рис. 2) вказують на те, що додавання пігментів забезпечує ефективний захист сталі від корозії через гальмування катодного процесу. При цьому максимальне зменшення струму корозії i_{corr} сталі спостерігали в присутності витяжок воластоніт/монофосфат цинку за співвідношення компонентів 1:3 та 1:1 (табл. 1). Тут значення i_{corr} знизилось у 4–4,5 раза порівняно з контрольним зразком. За використання окремо введених компонентів воластоніту та монофосфату цинку інгібування корозії металу не спостерігали.

Рис. 2. Поляризаційні криві сталі після 3 h витримки у 0,1%-му розчині NaCl (1) та з пігментами: 2 – воластоніт; 3 – монофосфат цинку; 4–6 – воластоніт/монофосфат цинку за співвідношення 1:3, 3:1 та 1:1, відповідно.

Fig. 2. Polarization curves of steel after 3 h of exposure to 0.1% NaCl solution (1) and with pigments: 2 – wollastonite; 3 – zinc monophosphate; 4–6 – wollastonite/zinc monophosphate at 1:3, 3:1 and 1:1 mass ratio.



На рис. 3 наведено частотні залежності модуля імпедансу та фазового кута, які одержані на сталевих зразках після 3 та 24 h експозиції у хлоридному та інгібованих розчинах.

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

Корозивне середовище	pH	$E_{\text{corr}}, \text{V}$	$i_{\text{corr}}, \text{A/cm}^2$
0,1% розчин NaCl	6,32	-0,48	$1,22 \cdot 10^{-5}$
Витяжка волластоніту	9,59	-0,51	$1,21 \cdot 10^{-5}$
Витяжка монофосфату цинку	3,88	-0,61	$3,88 \cdot 10^{-5}$
Витяжка волластоніт/монофосфат цинку за співвідношення компонентів	1:1	6,19	$2,69 \cdot 10^{-6}$
	3:1	7,26	$4,55 \cdot 10^{-6}$
	1:3	5,38	$3,04 \cdot 10^{-6}$

EIS вимірювання показали, що після перших 3 h експерименту зразок, який витримували у корозивному розчині за додавання витяжки волластоніт/монофосфат цинку за співвідношення 1 : 3, має найвище значення модуля імпедансу (рис. 3a), а саме: $Z_{0,01} = 9,19 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. При цьому максимум фазового кута, який знаходиться в області високих частот, свідчить про формування захисного шару на поверхні сталі.

Розчини, інгібовані витяжками волластоніт/монофосфат цинку за співвідношення 1 : 1 та 3 : 1, за ефективністю займали проміжне положення.

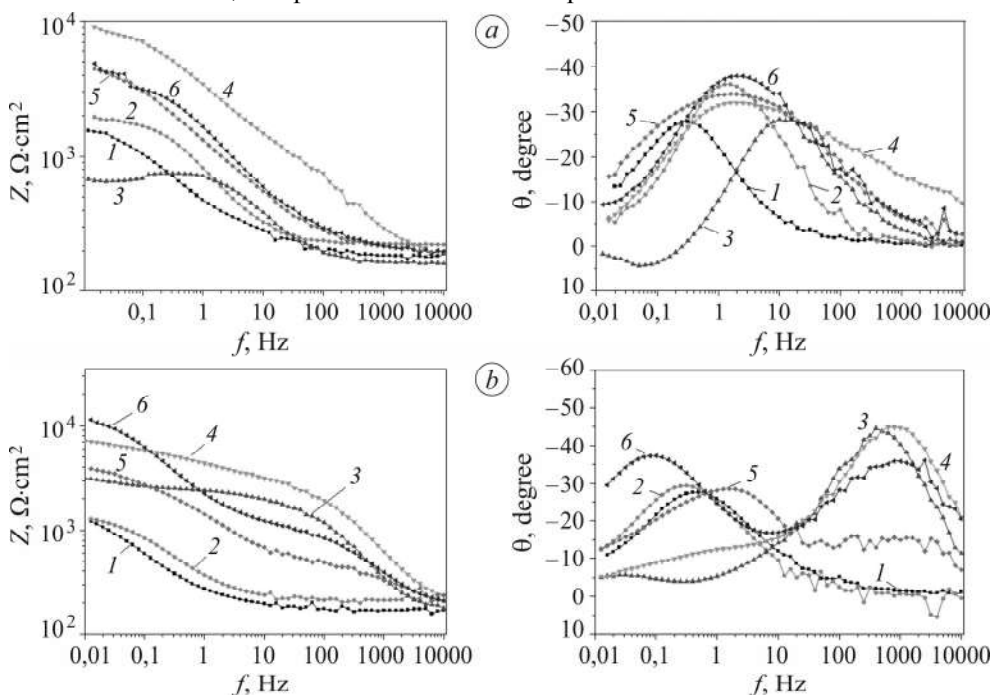


Рис. 3. Діаграми Бодє сталі після 3 (a) та 24 h (b) витримки у 0,1%-му розчині NaCl (1) та з додаванням пігментів: 2 – волластоніт; 3 – монофосфат цинку; 4–6 – волластоніт/монофосфат цинку за співвідношення 1 : 3, 3 : 1 та 1 : 1, відповідно.

Fig. 3. Bode curves of steel after 3 (a) and 24 h (b) of exposure to 0.1% NaCl solution (1) and with pigments: 2 – wollastonite; 3 – zinc monophosphate; 4–6 – wollastonite/zinc monophosphate at 1 : 3, 3 : 1 and 1 : 1 mass ratio.

Імпедансні спектри сталевих зразків, записані після 3 та 24 h експозиції у досліджуваних розчинах, моделювали за допомогою електричного еквівалентного

кола (див. рис. 1а). Тут R_s представляє опір корозивного середовища; R_{ct} – опір переносу заряду металу та Q_{dl} – елемент сталюї фази, який замінляє ємність.

За експозиції зразків у корозивному розчині спостерігали тенденцію до зниження початкового опору переносу заряду R_{ct} (табл. 2). Зокрема, після витримки сталевих зразків упродовж доби значення R_{ct} знизилось з $2,18 \cdot 10^3$ до $2,01 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Водночас провідність Y_0 елемента сталюї фази Q_{dl} металу у цьому розчині для обох витримок є найвищим, що вказує на значні дифузійні обмеження швидкості корозії внаслідок утворення її продуктів. Наближення степеня n до значення 0,55 підтверджує це припущення.

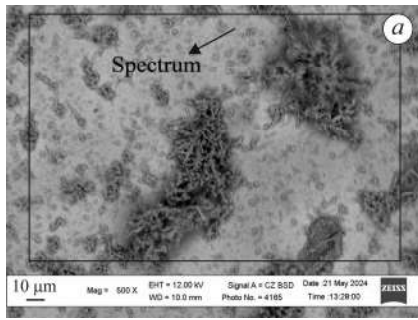
Таблиця 2. Характеристики еквівалентного кола, одержані моделюванням імпедансних спектрів (рис. 3)

Крива	R_s	R_{ct}	$Q_{dl}(Y_0),$ $s^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q(n)$
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$			
3 h				
1	178	2187	$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,51
2	221	1785	$3,11 \cdot 10^{-4}$	0,72
3	161	2623	$1,29 \cdot 10^{-4}$	0,76
4	181	8242	$1,29 \cdot 10^{-5}$	0,60
5	203	4727	$2,20 \cdot 10^{-3}$	0,60
6	195	4788	$1,81 \cdot 10^{-4}$	0,60
24 h				
1	169	2017	$2,45 \cdot 10^{-3}$	0,55
2	230	1417	$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,67
3	178	2508	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,66
4	266	5423	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,60
5	286	3896	$2,53 \cdot 10^{-4}$	0,60
6	565	10355	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,65

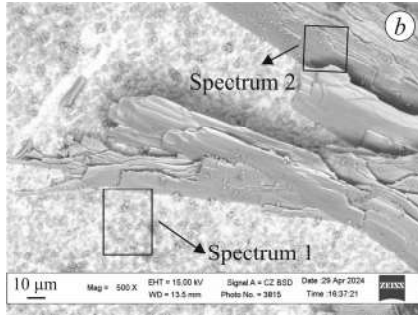
Упродовж зазначеного часу знижується і опір R_{ct} сталі в інгібованих розчинах, хоча з різною інтенсивністю. Винятком був зразок, який витримували в корозивному середовищі, інгібованому композиційним пігментом на основі воластоніт/монофосфат цинку за співвідношення компонентів 1:1. Тут значення R_{ct} металу після 24 h експозиції зросло більш ніж удвічі. Водночас провідність Y_0 елемента сталюї фази Q_{dl} металу знизилась на порядок, що вказує на формування на поверхні плівки.

Електронномікроскопічні дослідження низьковуглецевої сталі після 168 h експозиції в 0,1%-му хлоридному розчині виявили осаджену на поверхні плівку продуктів корозії – гідроксиди заліза (рис. 4а). Така плівка є рихлою, несучільною та не може бути бар'єром від агресивних йонів до поверхні металу.

За інгібування контрольного розчину композиційним пігментом на основі воластоніт/монофосфат цинку, за переважаючого вмісту останнього, на поверхні сталі спостерігали утворення пластинчастих кристалів різних за розмірами та формою. За результатами EDX-аналізу ці продукти містять у складі здебільшого Zn та P, суттєво менше Si та Ca. Сигнал Fe може надходити як із матриці, так і з поверхневої плівки (рис. 4b).



Spectrum		
Element	mass%	at. %
C	2,62	7,86
O	17,89	40,37
Mn	0,68	0,45
Fe	78,81	51,32
Total	100	100

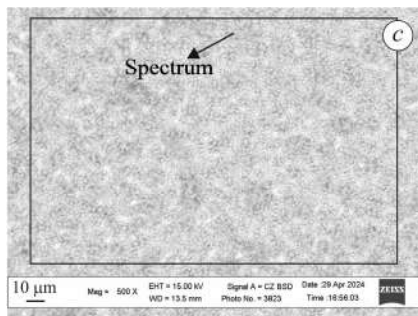


Spectrum 1		
Element	mass%	at. %
O	19,37	44,29
Fe	56,08	36,73
Si	0,28	0,36
Zn	15,35	8,59
Ca	1,46	0,87
P	6,63	7,83
Cl	0,84	0,87
Total	100	100

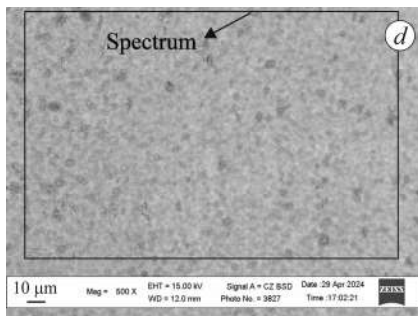
Spectrum 2		
Element	mass%	at. %
O	33,16	61,25
Si	0,22	0,24
P	15,42	14,71
Ca	0,82	0,60
Zn	44,77	20,24
Fe	5,61	2,97
Total	100	100

Рис. 4. SEM зображення у відбитих електронах та EDX аналіз поверхні зразків сталі після 7 days експозиції в 0,1% NaCl (a) та за додавання волластоніт/монофосфат цинку за співвідношення 1 : 3 (b); 3 : 1 (c); 1 : 1 (d).

Fig. 4. SEM images and EDX analysis of the surface steel after 7 days of exposure to 0.1% NaCl solution (a) and with addition of wollastonite/zinc monophosphate at 1 : 3 mass ratio (b); 3 : 1 (c); 1 : 1 (d).



Spectrum		
Element	mass%	at. %
O	25,15	51,68
P	8,44	8,96
Ca	3,68	3,02
Fe	55,91	32,91
Zn	6,81	3,43
Total	100	100



Spectrum		
Element	mass%	at. %
O	16,92	40,36
P	5,60	6,90
Ca	2,08	1,98
Fe	67,61	46,21
Zn	7,80	4,55
Total	100	100

За використання композиційних пігментів на основі воластоніт/монофосфат цинку за співвідношень 3 : 1 та 1 : 1 спостерігали осадження рівномірних поверхневих плівок. Переважаючими елементами у їх складі є Zn та P, у дещо меншій кількості присутній Ca, тоді як Si не зафіксовано. За атомним співвідношенням елементів можна припустити, що на поверхні сплаву осаджуються фосфати заліза, гідроксиди цинку та кальцію (рис. 4с, d).

Захисні властивості сталевих зразків з пошкодженими алкідними покриттями, які містили у складі 10 vol.% пігменту, оцінювали методом EIS (рис. 5). Для порівняння також знімали спектри імпедансу контрольного зразка – алкідного покриття без пігменту. Дослідження показали, що на початку випробувань модуль імпедансу Z покриттів за частоти 0,01 Hz знаходився в межах $1,40 \cdot 10^5 \dots 4,73 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Найбільше його значення після 3 h експозиції в корозивному розчині характерне для сталевих зразків з алкідним покриттям, наповненим композиційним пігментом воластоніт/монофосфат за співвідношення 3 : 1 (рис. 5; крива 4). При цьому його захисна ефективність після 24 h експозиції дещо зростає ($1,84 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Для зразків сталі з неінгібованим алкідним покриттям значення $Z_{0,01}$ є найнижчим та становить $2,74 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (крива 1).

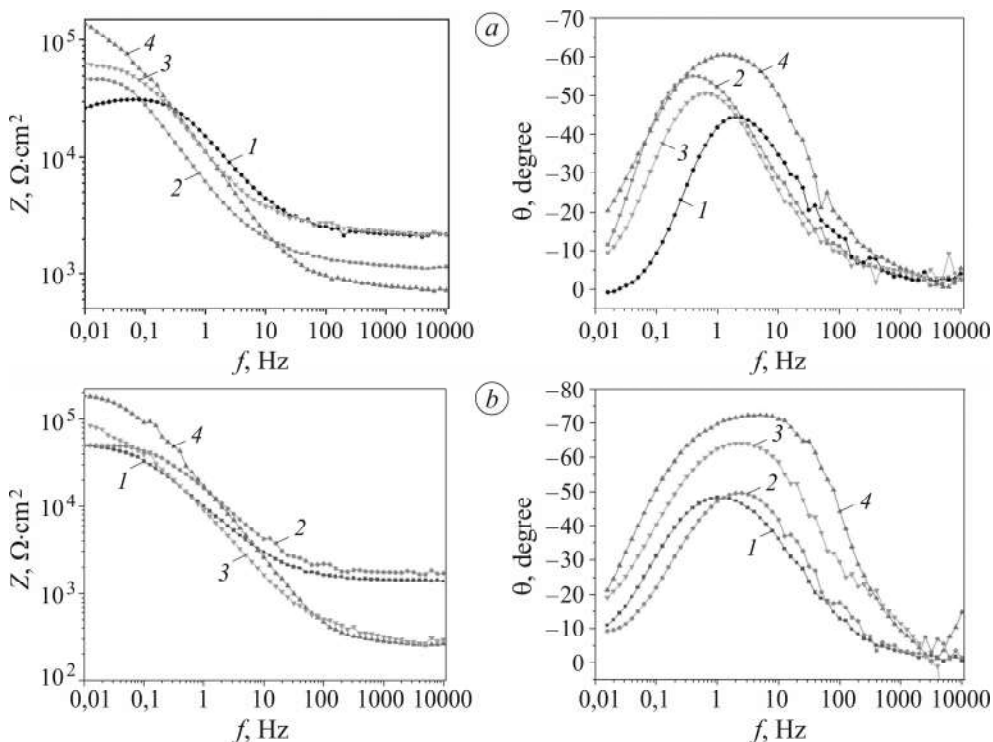


Рис. 5. Діаграми Бode сталевих зразків з пошкодженими алкідними покриттями (1) та з додаванням композиційного пігменту воластоніт/монофосфат (10 vol.%) за співвідношення: 1 : 1 (2); 1 : 3 (3); 3 : 1 (4) після 3 (a) та 24 h (b) експозиції у 0,1%-му розчині NaCl.

Fig. 5. Bode curves of steel samples with damaged alkyd coatings (1) and with addition of composite pigment wollastonite/zinc monophosphate (10 vol.%) for mass ratio: 1 : 1 (2); 1 : 3 (3); 3 : 1 (4) after 3 (a) and 24 h (b) of exposure to 0.1% NaCl solution.

Зі збільшенням тривалості експозиції алкідного покриття без пігменту в корозивному розчині до 24 h його адгезія до основи знижується внаслідок проникнення електроліту. На це вказує зменшення максимуму фазового кута за низьких частот змінного струму з 55° до 45° (рис. 5b) [15]. При цьому опір розчину є до-

сильно высоким ($1,36 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$), что можно пояснить интенсивным образованием нерастворимых продуктов коррозии, которые уменьшают проводимость среды вокруг рабочего электрода в месте дефекта.

Следует отметить, что эффективное соотношение компонентов в пигменте воластонит/монофосфат у алкидного покрытия несколько отличается по сравнению с полученным у водных вытяжках.

Для моделирования импедансных спектров стали с алкидными покрытиями использовали эквивалентное электрическое кольцо, изображенное на рис. 1б. Тут R_s – сопротивление электролита; R_{ct} – сопротивление переносу заряда металлом; Q_{dl} – элемент постоянной фазы, который заменяет емкость двойного электрического слоя на металле в месте дефекта.

Поданы (табл. 3) рассчитанные значения сопротивления переносу заряда R_{ct} системы покрытие–сталь. Структура R_{ct} обратно пропорциональна скорости коррозии и является параметром, который характеризует сопротивление передачи электронов через поверхность металла. Чем выше R_{ct} , тем сложнее происходит коррозия, а иначе, и ниже ее скорость. Установлено, что в процессе испытаний значения R_{ct} немодифицированного алкидного покрытия являются наименьшими и приблизительно равны $3,32 \cdot 10^4$ и $5,42 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ после 3 и 24 ч, соответственно. При этом емкость двойного слоя стального образца с поврежденным алкидным покрытием без добавок является наибольшей. Добавление в покрытие композиционного порошка воластонит/монофосфат цинка увеличивает сопротивление переносу заряда защищенного металла. Наибольшее значение имеет покрытие с 10 vol.% воластонита и монофосфата цинка за соотношения 3 : 1. Тут значения R_{ct} являются на уровне $1,42 \cdot 10^5$ и $2,04 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ после 3 и 24 ч, соответственно. Очевидно, нанесение алкидного грунта композиционным пигментом на основе воластонита и монофосфата цинка в результате формирования фосфатной пленки в месте сквозного дефекта блокирует просачивание агрессивного реагента до металлической основы и уменьшает склонность стального субстрата к подпленочной коррозии.

Таким образом, использование композиционного пигмента на основе воластонит/монофосфат цинка за соотношения 3 : 1 в составе алкидного грунта способствует повышению коррозионной стойкости покрытия по сравнению с контрольным образцом.

Таблица 3. Характеристики эквивалентного кольца, полученные моделированием импедансных спектров (рис. 5)

Крива	R_s	R_{ct}	$Q(Y_0)$, $s^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q(n)$
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$			
3 ч				
1	2197	33284	$4,39 \cdot 10^{-5}$	0,75
2	1199	58971	$2,40 \cdot 10^{-5}$	0,75
3	2369	69209	$2,33 \cdot 10^{-5}$	0,75
4	759	142700	$2,19 \cdot 10^{-5}$	0,76
24 ч				
1	1417	54288	$2,64 \cdot 10^{-5}$	0,70
2	1720	53957	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,73
3	299	88690	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,76
4	262	204130	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,88

ВИСНОВКИ

Механохимическим модифицированием получено композиционный ингибирующий пигмент на основе природного силиката – воластонита и кислой соли – монофосфата цинка, экстракты которого снижают плотность тока коррозии углеродистой стали в среде слабых окислительных атмосферных осадков в 2,7–4 раза по сравнению с контрольным образцом.

ного контролю через формування захисної плівки. Композиційний пігмент монофосфат цинку–воластоніт підвищує опір перенесенню заряду металу в 2–5 разів залежно від співвідношення між фосфатним та силікатним компонентами. У складі поверхневих плівок, сформованих на вуглецевій сталі в розчинах екстрактів композиційного пігменту, виявлено присутність фосфору, цинку та кальцію, що вказує на утворення фосфатів. Додавання композиційного пігменту до ґрунтувального шару алкідного покриття суттєво підвищує його корозійну тривкість порівняно з неінгібованим зразком. Отриманий композиційний пігмент воластоніт/монофосфат цинку має підвищені захисні властивості в середовищі слабкокислих атмосферних опадів і перспективний для застосування в лакофарбових покриттях на вуглецевих сталях.

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 // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – **102**, P. A. – P. 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>
2. Chromate replacement: what does the future hold? / O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis // *npj Materials Degradation*. – 2018. – **2**, № 1. – Article number 12. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0034-5>
3. Korniy S., Danyliak M.-O., and Zin I. Zeolite-based anti-corrosion pigments for polymer coatings: A brief review // *Adv. in Polymer Technol.* – 2024. – Article number ID 6533170. <https://doi.org/10.1155/2024/6533170>
4. Lenz D. M., Delamar M., and Ferreira C. A. Improvement of the anticorrosion properties of polypyrrole by zinc phosphate pigment incorporation // *Progress in Organic Coatings*. – 2007. – **58**, № 1. – P. 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.12.002>
5. Hare C. H. Corrosion Control of Steel by Organic Coatings. – Uhlig's Corrosion Handbook, 2011. – P. 971–983. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch67>
6. Hussain A. and Lyon S. Evaluating novel inhibitor pigment blends using electrochemical scanning techniques (EIS, SVET and SKP) // *J. of Polymer Composites*. – 2013. – **1**, № 1. – P. 6–16.
7. Self-Healing Effect by Zinc Phosphate and Calcium Silicate Included in Organic-Inorganic Composite Coating on 55% Al–Zn Coated Steel Sheet / Akira Matsuzaki, Masayasu Nagoshi, Hisato Noro, Masaaki Yamashita, Nobuyoshi Hara // *Mater. Transact.* – 2011. – **52**, № 6. – P. 1244–1251. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010290>
8. Ahmed N. M., Mohamed M. G., and Mabrouk M. R. Study on the anticorrosive behavior of new core-shell pigments for protection of reinforced concrete steel in sulfate environment // *Construction and Building Mater.* – 2016. – **118**. – P. 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.047>
9. Kalendová A. and Vesely D. Study of the anticorrosive efficiency of zincite and periclase-based core-shell pigments in organic coatings // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – **64**. – P. 5–19. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.003>
10. Anticorrosion properties of composite inhibiting pigment based on natural calcium silicate and zinc monophosphate / O. P. Khlopyk, I. M. Zin, B. M. Datsko, L. M. Bilyi, Z. A. Duriagina, and S. A. Korniy // *Materials Science*. – 2023. – **59**, № 2. – C. 234–241. <https://doi.org/10.1007/s11003-024-00768-9>
11. Comparison of testing solutions on the protection of Al-alloys using a Mg-rich primer / D. Battocchi, A. M. Simoes, D. E. Tallman, and G. P. Bierwagen // *Corr. Sci.* – 2006. – **48**, № 8. – P. 2226–2240. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.059>
12. Волошин І. М., Собечко О. Р. Кислотні опади міста Львова: їх хімізм, металізація природних компонентів: монографія. – Львів: ЛДФУК, 2013. – 316 с.
13. 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. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00658-y>
14. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. – 2005. – **50**. – P. 1553–1563.
15. The evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS / Y. Zuo, R. Pang, W. Li, J. P. Xiong, and Y. M. Tang // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**, № 12. – P. 3322–3328. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.049>

Одержано 07.08.2024