

УДК 620.197.3

ІНГІБУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ПІГМЕНТУ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ В ЕПОКСИДНОМУ ПОКРИТТІ НА СТАЛІ

М.-О. М. ДАНИЛЯК, Б. М. ДАЦКО

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

Двостадійним рідкофазним йонним обміном отримано екологічно безпечні протикорозійні пігменти для лакофарбових покриттів на основі природного мінералу монтморилоніту, модифікованого катіонами цинку та аніонами фосфату. Методом потенціодинамічної поляризації встановлено, що корозійна тривкість сталі 20 підвищується у середовищі кислого дощу з додатками Zn/P-монтморилоніту, інгібувальна ефективність якого залежить від способу модифікації, зокрема від концентрації розчину Na_3PO_4 , та зростає в ряду: $0,005 \text{ M} < 0,5 \text{ M} < 0,05 \text{ M}$. Модифікований монтморилоніт введено в епоксидне покриття на сталі. За його вмісту 20 wt% захисні властивості покриття поліпшуються майже у 6 разів, що підтверджують результати електрохімічної імпедансної спектроскопії. Це пов'язано з поліпшенням його бар'єрних властивостей та утворенням на поверхні сталі у місцях дефектів захисної плівки на основі гідроксидів цинку та фосфатів заліза.

Ключові слова: протикорозійний пігмент, монтморилоніт, інгібування корозії, епоксидне покриття, сталь, електрохімічна імпедансна спектроскопія.

Environmentally friendly anticorrosion pigments for paint coatings based on the natural montmorillonite mineral modified with zinc cations and phosphate anions were obtained by two-stage liquid phase ion exchange. It is established that the corrosion resistance of steel 20 increases in the acid rain environment with the addition of modified Zn/P-montmorillonite using the potentiodynamic polarization method. The inhibiting efficiency of Zn/P-montmorillonites depends on the modification, namely, the concentration of the Na_3PO_4 solution, and increases in the order: $0.005 \text{ M} < 0.5 \text{ M} < 0.05 \text{ M}$. The modified montmorillonite was introduced into an epoxy coating on steel. The 20 wt% content of Zn/P-montmorillonite increases almost 6 times the protective properties of the coating, which is confirmed by the results of electrochemical impedance spectroscopy. This is associated with an improvement of barrier properties and the formation of a protective film based on zinc hydroxides and iron phosphates in defects of epoxy coating on steel surface.

Keywords: anti-corrosion pigment, montmorillonite, corrosion inhibition, epoxy coating, steel, electrochemical impedance spectroscopy.

Вступ. Корозія – світова проблема, яка завдає значних економічних збитків та призводить до забруднення довкілля. Для її запобігання та збільшення терміну служби металоконструкцій розробляють інженерні заходи, серед яких – нанесення протикорозійних лакофарбових покриттів. Епоксидні смоли перспективні як протикорозійні покриття через відмінну адгезію, спорідненість з різними матеріалами, хімічну стійкість, а також електроізоляційні властивості. Однак крізь дефекти в епоксидних покриттях до металевої основи проникають вода і кисень та інші корозійні речовини, що спричиняють розвиток підплівкової корозії металу [1, 2]. Тому для забезпечення ефективності лакофарбових покриттів використо-

Контактна особа: М.-О. М. ДАНИЛЯК, e-mail: danyliak-olena@ukr.net

вують протикорозійні пігменти [3], зокрема сполуки на основі хроматів. Однак вони канцерогенні, негативно впливають на здоров'я людей та забруднюють довкілля [4–6]. На сьогодні серед них найбільш поширені сполуки на основі фосфату цинку. Але вони поступаються хроматам через непрогнозовану розчинність, що зумовлює їх передчасне вимивання з покриттів [7]. Тому важливим напрямком для протикорозійного захисту металів є застосування високоефективних екологічно безпечних пігментів на основі неорганічних йонообмінних мінералів, які можуть замінити хромати [8–10]. Вони працюють як резервуари для речовин з інгібувальними властивостями, дисперговані в покритті та вивільняють протикорозійні компоненти за появи корозивно-активного середовища під час експлуатації [11]. Найперспективніші для розроблення протикорозійних пігментів – пористі та шаруваті алюмосилікати [12, 13].

Монтморилоніт – один з найвідоміших серед них [14], який містить кремнекисневий тетраедричний і алюмогідроксильний октаедричний шари за співвідношення 2:1. Внаслідок ізоморфного заміщення ці шари володіють постійним негативним зарядом, який врівноважують катіони, що займають міжшаровий простір [15] та можуть обмінюватися з іншими органічними (неорганічними) катіонами. Монтморилоніт є резервуаром для протикорозійних пігментів [16], сповільнює рух молекул води та інших речовин у покритті, створюючи так званий “ефект лабіринту”, коли довжина шляху до металевої поверхні значно збільшується, через що швидкість корозії знижується [17].

У праці [18] досліджували інгібувальну ефективність Na-монтморилоніту, інтеркальованого катіонами Ce^{3+} в епоксидному покритті. Встановили, що корозійна тривкість сталі підвищується за наявності екстракту модифікованого Na-монтморилоніту. У середовищі соляного туману за результатами електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIC) підтверджено інгібувальну ефективність епоксидного покриття товщиною 150 μm у присутності нанорезервуарів Na-монтморилоніту.

Отже, захисна дія пігментів залежить від йонообмінних властивостей монтморилоніту. Крім модифікації катіонами, монтморилоніт можна збагачувати аніонами з протикорозійними властивостями, що поліпшить ефективність інгібування. Захисна дія таких пігментів полягає в одночасному осадженні протикорозійних компонентів на анодних і катодних ділянках поверхні сталі. Так можна також підвищити ефективність цинк-фосфатних сполук і одночасно зменшити їх вміст у покритті. Тому мета дослідження – отримати екологічно безпечні протикорозійні пігменти на основі природного кальційвмісного монтморилоніту, модифікованого катіонами цинку та аніонами фосфату методом рідкофазного йонного обміну, та оцінити їх інгібувальну ефективність у складі епоксидного покриття на низьковуглецевій сталі в умовах промислової атмосфери.

Матеріали та методи. Монтморилоніт отримували з бентонітової глини Ільницького родовища Закарпатської області (ТОВ “Лігніт+”) методом седиментації грубодисперсної фази [19]. Модифікували мінерал катіонами цинку і аніонами фосфату методом рідкофазного йонного обміну. Для цього 2 g монтморилоніту замочували в 40 ml 0,005; 0,05 та 0,5 M розчинах Na_3PO_4 та перемішували 30 min за температури довкілля. Далі в цю суспензію додавали 3,78 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (відповідає 40 ml 0,5 M розчину) та ще раз перемішували 30 min. Модифікований монтморилоніт відфільтровували та промивали дистильованою водою, щоб видалити непрореаговані катіони Zn^{2+} та аніони PO_4^{3-} . Сушили в сушильній шафі 2 h при 60°C. Висушену тверду речовину подрібнювали в порошок і просіювали крізь сита з діаметром вічок 100 та 60 μm .

Далі 5...20 wt% модифікованого Zn/P-монтморилонітного порошку вводили у лакофарбове покриття. Для його розподілення в епоксидному покритті суміш

диспергували на приладі УЗДН-А. Прямокутним аплікатором її наносили на сталеві пластини (150×75×3 mm). Після висихання ґрунтовки на зразки наносили другий шар епоксидного покриття без пігменту та витримували до повної полімеризації 7 days при 20°C. Поверхню зразків готували згідно з ДСТУ ISO 12944-6:2019. Товщина покриттів 110±5 μm.

Елементний склад вихідного та модифікованого монтморилоніту вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP зі системою мікроаналізу Oxford INCA Energy 350. Хімічний склад (mass%) сталі 20 такий: 0,35...0,65 Mn; 0,17...0,37 Si; ≤ 0,25 Cr; 0,17...0,24 C; ≤ 0,3 Cu; ≤ 0,04 S; ≤ 0,035 P, решта – Fe.

Її корозійну тривкість досліджували у середовищі синтетичного розчину кислого дощу [20] без та з 2 g/l синтезованого пігменту методом потенціодинамічної поляризації, використовуючи потенціостат-аналізатор частотного відгуку Versa STAT 3 (Ametek Scientific Instruments). Триелектродна комірка складалась з електрода порівняння Ag/AgCl, допоміжного платинового та сталевих зразка як робочого електрода з площею 1 cm². Швидкість сканування потенціалу 2 mV/s. Захисні властивості покриттів зі штучно наведеними наскрізними дефектами діаметром 1 mm без та з пігментами на сталі досліджували методом ЕІС у діапазоні частот 10000...0,01 Hz з амплітудою прикладеного сигналу 10 mV (рис. 1). Параметр χ^2 становить 10⁻³, що демонструє відмінну кореляцію між експериментальними та моделювальними ЕІС спектрами програмного забезпечення ZView[®].

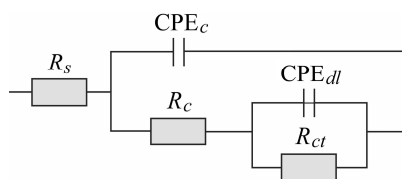


Рис. 1. Еквівалентна схема для розрахунку результатів ЕІС: R_s , R_c , R_{ct} , CPE_c та CPE_{dl} – опори розчину, захисного покриття, перенесенню заряду, елементи сталої фази захисного покриття та подвійного шару, відповідно.

Fig. 1. Equivalent circuit for calculating EIS data: R_s , R_c , R_{ct} , CPE_c , and CPE_{dl} – solution resistance, protective coating resistance, charge transfer resistance, protective coating constant phase element, and double layer constant phase element, respectively.

Інгібувальну ефективність визначали за формулою

$$IE = \frac{1/R_{ct} - 1/R_{ct}^{inh}}{1/R_{ct}} \cdot 100\%,$$

R_{ct}^{inh} і R_{ct} – опір перенесенню заряду металу у присутності монтморилоніту та без нього.

Результати та їх обговорення. Монтморилоніт модифікували йонним обміном (рис. 2), під час якого у його міжшаровому просторі первинні катіони замінюються на катіони Zn^{2+} [21]. За модифікації аніонами (обмін лігандів) відбувається обмін оксианіонів – фосфатів на краях його шаруватої структури (рис. 3), оскільки ці структурні пакети утримуються між собою внаслідок слабких зв'язків оксиген–оксиген та оксиген–обмінний катіон. Суспензія монтморилоніту розріджується під час оброблення у фосфорвмісних середовищах, оскільки фосфат-йони адсорбуються на оксидах і краях тетраедричного Si^{4+} , через що збільшується сила відштовхування між окремими глинистими шарами [22].

Рис. 4 ілюструє хімічний склад вихідного та модифікованого Zn/P-монтморилоніту. Під час оброблення 0,5 М розчином Na_3PO_4 виявили найвищий вміст Zn та P, що, ймовірно, пов'язано з утворенням побічної фази, а також Na, катіони якого слабше обмінюються з катіонами Zn^{2+} та зберігаються у міжшаровому просторі монтморилоніту.

У Zn/P-монтморилоніті, отриманому з 0,005 та 0,05 М розчинів Na_3PO_4 , фосфору не зафіксували, ймовірно, через його локалізацію в структурі мінералу. Тому за результатами EDX-аналізу не вдалося зафіксувати сигнал P на фоні інших елементів.

Також слід зауважити, що вміст Zn у монтморилоніті зростає залежно від концентрації розчину Na_3PO_4 , що, ймовірно, пов'язано з формуванням його проміжної Na-форми під час модифікації, коли новоутворені катіони Na^+ обмінюються з катіонами цинку з цинк-нітратного розчину.

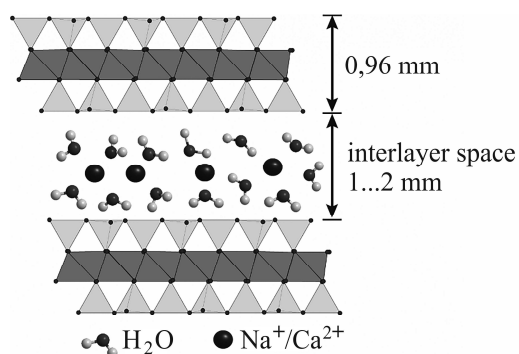


Рис. 2. Структура монтморилоніту.

Fig. 2. Structure of montmorillonite.

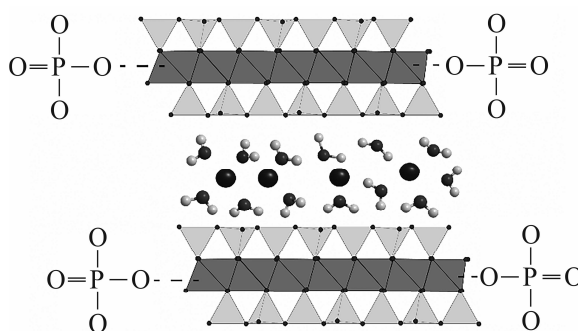


Рис. 3. Схема модифікації монтморилоніту аніонами.

Fig. 3. Scheme of the modification of montmorillonite by anions.

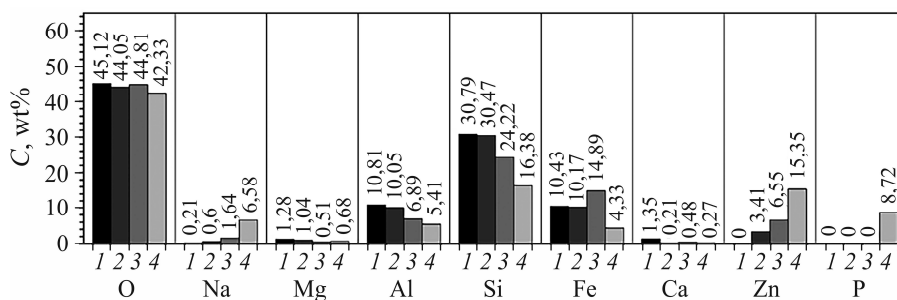


Рис. 4. Хімічний склад Zn/P-монтморилоніту: 1 – вихідний; 2–4 – отриманий у 0,005; 0,05 та 0,5 М розчинах Na_3PO_4 , відповідно.

Fig. 4. Chemical composition (wt%) of Zn/P-montmorillonites 1 – initial; 2–4 – obtained in 0.005; 0.05 and 0.5 M Na_3PO_4 solutions, respectively.

На рис. 5 побудовано поляризаційні криві сталі після 24 h експозиції у середовищі кислого дощу без та з пігментами на основі Zn-монтморилоніту, отриманого з 0,5 М розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ та Zn/P-монтморилоніту, одержаного за різних концентрацій розчину Na_3PO_4 (табл. 1). Цинк-монтморилоніт за концентрації 2 g/l упродовж 24 h експозиції захисної дії не проявив, як і Zn/P-монтморилоніт,

отриманий з 0,005 М розчину Na_3PO_4 , що, можливо, пов'язано з низьким вмістом Zn^{2+} та PO_4^{3-} .

Корозійна тривкість сталі після 24 h експозиції в інгібованому розчині підвищується в 6,5 раза, порівняно з неінгібованим, за використання Zn/P -монтморилоніту, отриманого з 0,05 М розчину Na_3PO_4 (табл. 1).

Захисна дія Zn/P -монтморилонітних пігментів полягає у виділенні катіонів Zn^{2+} з монтморилонітних контейнерів і подальшій взаємодії з OH^- аніонами. Внаслідок цього на поверхні сталі утворюються нерозчинні гідроксиди $\text{Zn}(\text{OH})_2$, а також фосфати заліза. Її корозійна тривкість у середовищі кислого дощу найвища за вживання Zn/P -монтморилоніту, отриманого з 0,05 М розчину Na_3PO_4 . Ймовірно, такий пігмент, порівняно з іншими, може виділяти більше катіонів Zn^{2+} та аніонів PO_4^{3-} . А за використання Zn/P -монтморилоніту, одержаного з 0,5 М розчину Na_3PO_4 , інгібувальна ефективність менша, очевидно через утворення другорядної фази на основі катіонів Zn^{2+} та аніонів PO_4^{3-} , яка слабо розчиняється та не впливає на інгібувальну здатність.

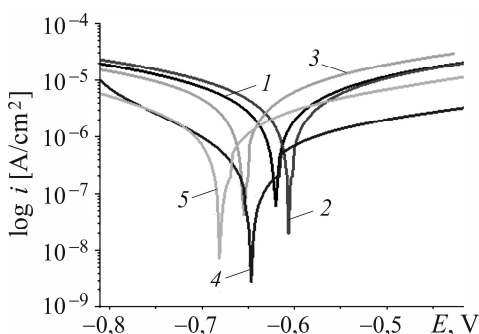


Рис. 5. Поляризаційні криві сталі 20 після 24 h експозиції у розчині кислого дощу: 1 – без пігменту; 2 – з вихідним монтморилонітом; 3–5 – отриманим у 0,005; 0,05 та 0,5 М розчинах Na_3PO_4 , відповідно.

Fig. 5. Polarization curves of steel 20 after 24 h immersion in acid rain solution: 1 – without pigment; 2 – with initial montmorillonite; 3–5 – obtained in 0.005; 0.05 and 0.5 M Na_3PO_4 solutions, respectively.

Таблиця 1. Електрохімічні характеристики сталі 20 після 24 h експозиції у розчині кислого дощу без монтморилоніту та з ним

Середовище		$E_{\text{согг}}, \text{V}$	$i_{\text{согг}}, \text{A/cm}^2$	$IE, \%$
Розчин кислого дощу		-0,62	$1,81 \cdot 10^{-6}$	–
Вихідний монтморилоніт		-0,61	$1,81 \cdot 10^{-6}$	–
Zn/P -монтморилоніт	0,005 М	-0,66	$1,80 \cdot 10^{-6}$	–
	0,05 М	-0,65	$2,76 \cdot 10^{-7}$	84,75
	0,5 М	-0,68	$8,41 \cdot 10^{-7}$	53,54

Таким чином, інгібувальна ефективність Zn/P -монтморилоніту залежить від концентрації розчину Na_3PO_4 та зростає в ряду: $0,005 \text{ М} < 0,5 \text{ М} < 0,05 \text{ М}$. Тому в епоксидне покриття вводили Zn/P -монтморилоніт, отриманий з 0,05 М Na_3PO_4 .

Інгібувальну ефективність модифікованого Zn/P -монтморилоніту в епоксидному покритті на сталі 20 у середовищі кислого дощу за різної експозиції вивчали методом ЕІС (рис. 6; табл. 2). Поверхня сталі з епоксидним покриттям без монтморилоніту проявляє найменший низькочастотний імпеданс, який зменшується впродовж усієї експозиції через ініціювання корозії. Зі зростанням вмісту Zn/P -монтморилоніту він збільшується. Найвище його значення за 20 wt% Zn/P -

монтморилоніту, а опір перенесенню заряду сталі зростає майже у 6 разів порівняно з покриттям без пігменту.

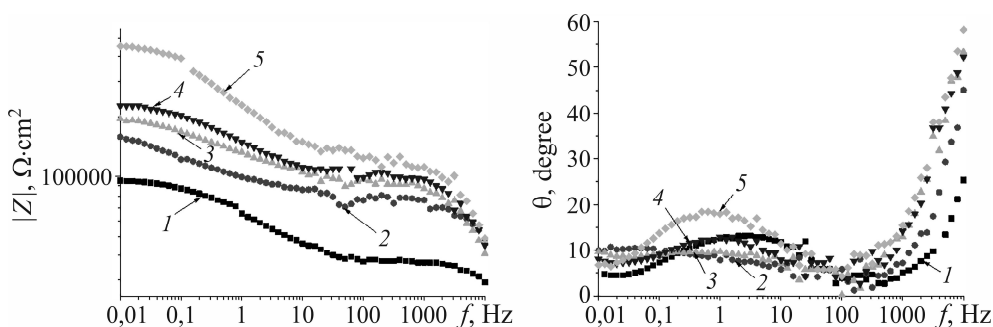


Рис. 6. Діаграми Боді сталі 20 з епоксидним покриттям: 1 – без пігменту; 2–5 – з 5; 10; 15 та 20 wt% Zn/P-монтморилоніту, отриманого з 0,05 М Na_3PO_4 , після 24 h експозиції у розчині кислого дощу.

Fig. 6. Bode diagrams of steel 20 with epoxy coating: 1 – without pigment; 2–5 – with 5; 10; 15; 20 wt% Zn/P-montmorillonite obtained from 0.05 M Na_3PO_4 , after 24 h immersion in acid rain solution.

Таблиця 2. ЕІС характеристики сталі 20 з епоксидним покриттям з Zn/P-монтморилонітом, отриманим з 0,05 М розчину Na_3PO_4 , після 24 h експозиції у розчині кислого дощу

Середовище		R_c , $\Omega\cdot\text{cm}^2$	CPE_c , $\text{s}^n/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	R_{ct} , $\Omega\cdot\text{cm}^2$	CPE_{dl} , $\text{s}^n/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\chi^2\cdot 10^{-3}$
Покриття без пігменту		31744	$4,97\cdot 10^{-10}$	64725	$6,94\cdot 10^{-6}$	1,60
З пігментом, wt%	5	76406	$5,95\cdot 10^{-10}$	175270	$1,71\cdot 10^{-5}$	1,09
	10	79742	$6,07\cdot 10^{-10}$	178640	$7,87\cdot 10^{-6}$	3,01
	15	81937	$3,79\cdot 10^{-10}$	182200	$4,31\cdot 10^{-6}$	3,29
	20	122520	$1,06\cdot 10^{-9}$	391670	$2,22\cdot 10^{-6}$	1,02

Великі значення фазового кута за високих частот пов'язані із властивостями покриття. На діаграмах Боді сталі з епоксидним покриттям на вищих частотах інтенсивність сигналу фазового кута до 60° залежно від концентрації Zn/P-монтморилоніту більша. Однак покриттям притаманні дефекти, мікротріщини, неоднорідності поверхні, через які надходять йони із водного електроліту. Це сприяє перенесенню заряду електронів, а отже, безперервному зсуву фази до нуля градусів на частотах до 100 Hz [23].

На діаграмах Боді сталі з покриттями після 24 h експозиції з'являються максимуми в діапазоні частот 1...10 Hz, де значення фазового кута досягає $10\ldots 20^\circ$. Це відповідає блокуванню місця дефекту внаслідок утворення продуктів корозії у покритті без пігменту та формуванню гідроксидів цинку та фосфатів заліза за використання покриттів з Zn/P-монтморилонітом.

Діаграми Найквіста (рис. 7) має вигляд двох півкіл, діаметр яких залежить від вмісту у покритті модифікованого монтморилоніту, і найбільший за використання 20 wt% Zn- PO_4 -монтморилоніту після 24 h експозиції. Такий результат також свідчить про формування нерозчинних гідроксидів цинку та фосфатів заліза у місці дефекту покриття, що сприяє гальмуванню корозії. Перше півколо дуже мале за високих частот, а його діаметр залежить від властивостей покриття. Вва-

жають, що за великого діаметра протикорозійні характеристики покриття вищі [23–25]. Друге півколо зумовлене подвійним електричним шаром на межі поділу розчину електроліту та металевого електрода та з опором передачі заряду сталі за дефекту основного металу. Воно свідчить, що вода дифундувала в покриття та ініціювала корозію на підкладці зі сталі 20. Збільшення його діаметра вказує на вищу інгібувальну ефективність Zn/P-монтморилоніту залежно від його вмісту в покритті.

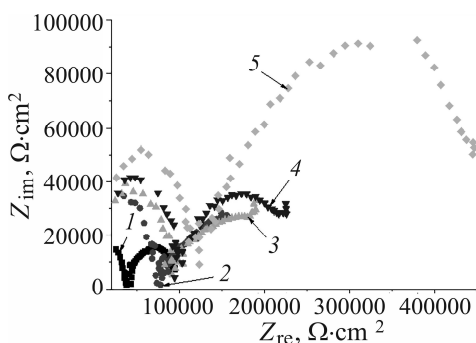


Рис. 7. Діаграми Найквіста сталі 20 з епоксидним покриттям:
1 – без пігменту;
2–5 – після 24 h експозиції у розчині кислого дощу за вмісту 5; 10; 15; 20 wt% Zn/P-монтморилоніту, отриманого з 0,05 M Na_3PO_4 .

Fig. 7. Nyquist diagrams of steel 20 with epoxy coating: 1 – without pigment; 2–5 – after 24 h immersion in acid rain solution with 5; 10; 15; 20 wt% Zn/P-montmorillonite obtained from 0.05 M Na_3PO_4 .

Також слід зауважити, що з підвищенням кількості Zn/P-монтморилоніту до 20 wt%, ймовірно, додатково поліпшуються бар'єрні властивості епоксидного покриття, оскільки шлях компонентів корозивного середовища до поверхні металу довший.

ВИСНОВКИ

Методами потенціодинамічної поляризації встановлено, що корозійна тривкість сталі у середовищі кислого дощу підвищується за додавання модифікованих монтморилонітів, синтезованих за двостадійним рідкофазним йонним обміном у присутності катіонів цинку та аніонів фосфату. Інгібувальна ефективність Zn/P-монтморилоніту залежить від концентрації розчину Na_3PO_4 та зростає в ряду: $0,005 \text{ M} < 0,5 \text{ M} < 0,05 \text{ M}$. Інгібувальна ефективність цього пігменту, отриманого з 0,05 M розчину Na_3PO_4 , становить 84,75%. Нижча ефективність пігменту, одержаного з 0,5 M розчину Na_3PO_4 , пов'язана з утворенням слабозрозчинної побічної фосфорвмісної фази.

Механізм інгібування Zn/P-монтморилоніту заснований на вивільненні катіонів цинку з міжшарового простору його алюмосилікатних шарів, які, взаємодіючи з аніонами OH^- , утворюють слабозрозчинні гідроксицинку на поверхні сталі. Фосфат-аніони у середовищі сприяють формуванню фосфатів заліза на поверхні сталі, що уповільнює електрохімічну корозію.

Синтезований пігмент на основі природного монтморилоніту, модифікований катіонами цинку та аніонами фосфату, введено у епоксидне покриття. Встановлено, що за вмісту 20 wt% Zn/P-монтморилоніту корозійна тривкість сталі зростає майже у 6 разів порівняно з покриттям без нього. Інгібувальна ефективність пігментованого епоксидного покриття пов'язана з посиленням його бар'єрної здатності та утворенням у місцях дефектів захисної плівки на основі гідроксидів цинку та фосфатів заліза.

1. *Bahreman F., Shahrabi T., and Ramezanzadeh B.* Epoxy coating anti-corrosion properties enhancement via the steel surface treatment by nanostructured samarium oxide-poly-dopamine film // *J. of Hazardous Mater.* – 2021. – **403**. – Article number 123722. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123722
2. *New methodical approaches for the investigation of weathered epoxy resins used for corrosion protection of steel constructions / S. Brand, L. Vetith, R. Baier, C. Dietrich, M. J. Schmid, and T. A. Ternes* // *J. of Hazardous Mater.* – 2020. – **395**. – Article number 122289. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122289
3. *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. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.030
4. *Williams G. and McMurray H. N.* Chromate inhibition of corrosion-driven organic coating delamination studied using a scanning Kelvin probe technique // *J. of The Electrochem. Soc.* – 2001. – **148**. – B377. DOI 10.1149/1.1396336
5. *Bastos A. C., Ferreira M. G., and Simões A. M.* Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET // *Corrosion Science.* – 2006. – **48**, Is. 6. – P. 1500–1512. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.05.021
6. *Prosek T. and Thierry D.* A model for the release of chromate from organic coatings // *Progress in Organic Coatings.* – 2004. – **49**, Is. 3. – P. 209–217. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2003.09.012
7. *Bastos A. C., Ferreira M. G. S., and Sim A. M.* Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc // *Progress in Organic Coatings.* – 2005. – **52**, Is. 4. – P. 339–350. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.09.009
8. *Chromate replacement: What does the future hold? / O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis* // *NPJ Mater. Degrad.* – 2018. – **2**. – P. 12. DOI: 10.1038/s41529-018-0034-5
9. *Korniy S., Danyliak M.-O., and Zin I.* Zeolite-based anti-corrosion pigments for polymer coatings: A brief review // *Adv. in Polymer Techn.* – 2024. – **2024**. – Article ID 6533170. DOI: 10.1155/2024/6533170
10. *Corrosion inhibition of low-alloy steel by a composite pigment based on zeolite and mono-calcium 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. DOI: 10.1007/s11003-022-00658-y
11. *Smart epoxy coating with mesoporous silica nanoparticles loaded with calcium phosphate for corrosion protection / Z. Lamprakou, H. Bi, C. E. Weinell, S. Tortajada, and K. Dam-Johansen* // *Progress in Organic Coatings.* – 2022. – **165**. – Article number 106740. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106740
12. *Montemor M. F.* Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances // *Surf. & Coat. Techn.* – 2014. – **258**. – P. 17–37. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031
13. *Calabrese L., Proverbio E., and Brief A.* Overview on the Anticorrosion Performances of Sol-Gel Zeolite // *Coatings.* – 2019. – **9**. – P. 409. DOI: 10.3390/coatings9060409
14. *Affaf N., Alias J., and Alang N.* Montmorillonite (MMT) nanoclay in smart coatings for corrosion protection of metal alloy: a brief review // *J. of Physics: Conference Series (7th Int. Conf. on Mechanical Engineering Research 2023 (ICMER 2023), 12–13 September, 2023)* – Kuantan, Malaysia. – **2688**. – Article number 012012. DOI:10.1088/1742-6596/2688/1/012012
15. *Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review / R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, and H. He* // *App. Clay Sci.* – 2016. – **123**. – P. 239–258.
16. *Novel environment friendly corrosion inhibitor pigments based on naturally occurring clay minerals / S. Bohm, H. N. McMurray, S. M. Powell, and D. A. Worsley* // *Mater. Corr.* – 2001. – **52**. – P. 896–903. DOI: 10.1002/1521-4176(200112)52:12%3c896::AID-MACO896%3e3.0.CO;2-8
17. *In-situ intercalation of montmorillonite/urushiol titanium polymer nanocomposite for anti-corrosion and anti-aging of epoxy coatings / Yuxiu Chen, Weibin Bai, Jipeng Chen, Xiangyang Chen, Jing Zhao, Fangfang Wei, Rongkun Jian, Xiaoxiao Zheng, and Yanlian Xu* // *Progress in Organic Coatings.* – 2022. – **165**. – Article number 106738. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106738

18. *Enhanced epoxy coating based on cerium loaded Na-montmorillonite as active anti-corrosive nanoreservoirs for corrosion protection of mild steel: Synthesis, characterization, and electrochemical behavior* / I. Mohammadi, M. Izadi, T. Shahrabi, D. Fathi, and A. Fateh // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – **131**. – P. 119–130.
DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.02.016
19. *Sorption capacity of ultrasound-activated natural bentonite regarding copper ions* / V. V. Kochubei, Ya. V. Yaremchuk, S. G. Yaholnyk, and M.-O. M. Danyliak // *Materials Science*. – 2024. – **60**, № 1. – P. 97–103. <https://doi.org/10.1007/s11003-024-00858-8>
20. *Zin' I. M. and Khlopyk O. P. Repassivation of aluminum in the presence of phosphate and nitrate inhibitors in corrosive media* // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 5. – P. 48–52.
DOI: 10.1007/s11003-015-9771-6
21. *Danyliak M.-O. and Korniy S. The inhibitory behavior of eco-friendly pigment based on montmorillonite nanoreservoirs* // 2024 IEEE 14th Int. Conf. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Riga, Latvia, 2024. – P. 1–4. DOI: 10.1109/NAP62956.2024.10739757
22. *Montmorillonite and phosphorus enrichment in sediments as the causative factor for mud bank formation along the southwest coast of India* / T. R. Gireeshkumar, D. Mathew, P. B. Udayakrishnan, K. Shameem, K. P. Fahad Fathin, C. M. Furtado, P. M. Deepulal, M. Nair, and K. K. Balachandran // *Regional Studies in Marine Sci.* – 2020. – **40**, № 4. – Article number 101517. DOI: 10.1016/j.rsma.2020.101517
23. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels* / Héctor Herrera Hernández, Adriana M. Ruiz Reynoso, Juan C. Trinidad González, Carlos O. González Morán, José G. Miranda Hernández, Araceli Mandujano Ruiz, Jorge Morales Hernández, Ricardo Orozco Cruz // *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. – 2020. – P. 168. DOI: 10.5772/intechopen.94470
24. *Effect of organic montmorillonite on the performance of modified waterborne potassium silicate zinc-rich anti-corrosion coating* / S. Li, J. Ding, N. Shawgi, and Sh. Qi // *Res. Chem. Inter.* – 2015. – **42**, № 4. – P. 3507–3521. DOI: 10.1007/s11164-015-2228-6
25. *Zhang J. Q. Electrochemical Measurement Technology*. – Beijing: Chemical Industry Press, 2010. – P. 163–169.

Одержано 03.10.2024