

**В. С. Сучков, С. Н. Степин, О. П. Кузнецова,
М. А. Минин, Ч. В. Гатауллина**

ФОСФАТНЫЕ ПИГМЕНТЫ: ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ

Ключевые слова: фосфатные пигменты, производные, свойства, применение.

Экономические потери, обусловленные коррозией металлов (3-4% от мирового валового внутреннего продукта ежегодно), делают актуальным поиск средств их противокоррозионной защиты, к которым относится нанесение лакокрасочных покрытий. Важным компонентом последних являются противокоррозионные пигменты ингибирующего типа, наиболее эффективные из которых (содержащие свинец, хром) отличаются высокой токсичностью. Исследования показали, что перспективной нетоксичной альтернативой упомянутых пигментов представляют собой соли фосфорной кислоты. Практическое применение первым нашел фосфат цинка, уровень токсичности которого в 50 раз ниже такового у хроматов. Механизм его противокоррозионного действия заключается в формировании защитного слоя основного фосфата железа (III) на катодном и анодном участках стальной поверхности с участием гидроксида цинка и вторичных фосфат-ионов, образующихся в результате гидролиза пигмента. К выясненным недостаткам фосфата цинка, ограничивающим его широкое применение, относится низкая противокоррозионная эффективность на начальных стадиях эксплуатации окрашенных изделий. Обнаружено положительное влияние на противокоррозионную эффективность цинкфосфатных пигментов повышения дисперсности, особенно до наноуровня, а также их иммобилизации в нанопорах цеолита. В случае повышенной растворимости получаемых фосфатов, для предотвращения быстрого исчерпания ингибирующих веществ в покрытии при эксплуатации в условиях высокой влажности, прибегают к капсуляции пигментов. Отмечена высокая ингибирующая способность полифосфатных пигментов, в частности, наиболее высокую противокоррозионную эффективность в алкидных покрытиях продемонстрировал пирофосфат цинка, а в эпоксидных – триполифосфат. К перспективным отнесены ингибирующие пигменты типа «ядро/оболочка», в которых ядро представляет собой дешевый минерал, а на его поверхности различными способами осаждаются фосфаты. Определенные проблемы при использовании фосфата цинка создало решение Европейского сообщества, ограничивающее использование цинка, в связи с чем предложено использовать в качестве противокоррозионных пигментов фосфатов с различными солеобразующими металлами и их комбинацией. Изложенное позволяет сделать вывод о том, что разработка фосфатных, в том числе модифицированных пигментов в качестве противокоррозионных компонентов лакокрасочных грунтовок далека от завершения и до настоящего времени не потеряла актуальности.

**V. S. Suchkov, S. N. Stepin, O. P. Kuznetsova,
M. A. Minin, Ch. V. Gataullina**

PHOSPHATE PIGMENTS: ADVANCES IN THE USE IN ANTICORROSION COATINGS

Keywords: phosphate pigments, derivatives, properties, applications.

Economic losses caused by corrosion of metals (3-4% of the world gross domestic product annually) make it urgent to search for means of their anticorrosion protection, which includes the application of paint and varnish coatings. An important component of the latter are anticorrosive pigments of inhibiting type, the most effective of which (containing lead, chromium) are characterized by high toxicity. Studies have shown that a promising non-toxic alternative to these pigments are salts of phosphoric acid. Zinc phosphate, the level of toxicity of which is 50 times lower than that of chromates, was the first to find practical application. The mechanism of its anticorrosive action is the formation of a protective layer of basic iron (III) phosphate on the cathodic and anodic sites of the steel surface with the participation of zinc hydroxide and secondary phosphate ions formed as a result of hydrolysis of the pigment. The identified disadvantages of zinc phosphate, limiting its widespread use, include low anti-corrosion efficiency at the initial stages of operation of painted products. The positive influence on anticorrosive efficiency of zinc phosphate pigments of increasing dispersibility, especially to the nano level, as well as their immobilization in nanopores of zeolite was found. In case of increased solubility of the phosphates obtained, in order to prevent rapid depletion of inhibitory substances in the coating during operation under conditions of high humidity, resort to the encapsulation of pigments. High inhibitory ability of polyphosphate pigments has been noted, in particular, the highest anticorrosion efficiency in alkyd coatings was demonstrated by zinc pyrophosphate, and in epoxy coatings - by tripolyphosphate. Inhibiting pigments of the "core/shell" type, in which the core is a cheap mineral and phosphates are deposited on its surface by various methods, are considered promising. Certain problems in the use of zinc phosphate created a decision of the European Community, limiting the use of zinc, in connection with which it is proposed to use as anticorrosive pigments phosphates with different salt-forming metals and their combination. The above allows us to conclude that the development of phosphate, including modified pigments as anticorrosive components of paint primers is far from being completed and has not lost its relevance up to the present time.

Коррозия, вызывающая значительные экономические потери [1,2], представляет собой разрушение

металлов в результате их химического, электрохимического или биохимического взаимодействия с компонентами окружающей среды [3,4].

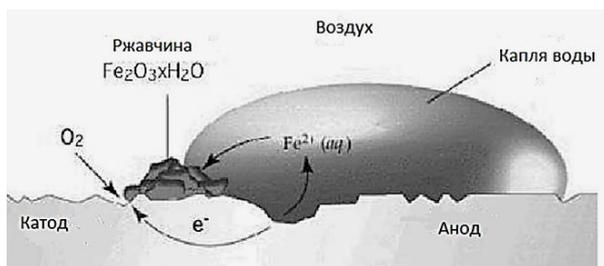


Рис. 1 – Механизм электрохимической коррозии
Fig. 1 – Mechanism of electrochemical corrosion

Для правильного выбора методов борьбы с коррозией, необходимо правильно представлять ее механизм и факторы, влияющие на ее протекание. Самым распространенным и опасным из известных видов коррозионных процессов является электрохимическая коррозия, протекающая в газовой атмосфере, когда на поверхности металла возможна конденсация влаги (атмосферная коррозия), в почве (почвенная коррозия) и в растворах (жидкостная коррозия) [5], механизм которой схематично представлен на рис. 1. Как видно из представленной схемы, в среде, обладающей электрической проводимостью, на поверхности металла, имеющей мозаичный характер, происходят два взаимосвязанных сопряженных противоположных по своему химическому смыслу процесса (окисление – анодный процесс, восстановление – катодный процесс), подчиняющиеся законам электрохимической кинетики [6]. При этом происходит перемещение электронов и потребление, в основном, компонентов атмосферы (вода, кислород, выступающий в качестве окислителя), и ионизированных частиц с высоким химическим сродством к металлу (анионы). Отсюда следует, что для предотвращения коррозионных процессов необходимо подавить протекание этого тока, называемого током коррозии, и транспорт к поверхности металла перечисленных участников электрохимических реакций [7].

Наиболее распространенным способом защиты металлических объектов от разрушения под воздействием коррозионно-активных компонентов окружающей среды на сегодняшний день остается нанесение защитного полимерного покрытия [8,9]. По экспертным оценкам, около 85 % металлических конструкций, подвергающихся воздействию различных коррозионных сред, окрашены [10].

Лакокрасочные покрытия, предназначенные для защиты металлических объектов от коррозии, как правило, представляют собой многослойные системы, причем основную защитную функцию выполняет слой, непосредственно контактирующий с поверхностью субстрата, называемый грунтовкой. В свою очередь ингибирующая способность грунтовок обеспечивается входящими в их состав противокоррозионными пигментами. В этом аспекте последние могут быть разделены на два класса: так называемые барьерные пигменты, усиливающие способность покрытий препятствовать поступлению к поверхности субстрата веществ, вызывающих и поддерживающих коррозионный процесс, и, собственно, пигменты ин-

гибирующего типа, подавляющие коррозию в результате формирования на поверхности металла пассивирующих слоев.

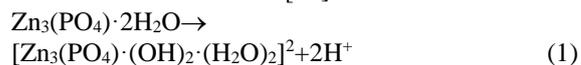
Важным отличием ингибирующих пигментов является частичная водорастворимость, так как именно растворимые в воде вещества являются их действующим началом [11,12]. Ингибирующее действие экстрагируемых водой компонентов базируется на создании на поверхности субстрата условий, способствующих выпадению в осадок (в виде пассивирующего слоя) гидроксидов и оксидов металлов, а также солей слабых кислот и, как следствие, снижению тока коррозии путем торможения катодного или анодного процесса, а также анодной поляризации и увеличения электродного потенциала железа до значений, соответствующих пассивной области, когда возникающий на поверхности железа оксид образует тонкую сплошную пленку, предохраняющую металл от коррозии.

Ретроспективный анализ показывает, что первыми эффективными пигментами ингибирующего типа явились свинцовый сурик (Pb_3O_4), [13] и соединения, содержащие шестивалентный хром [14].

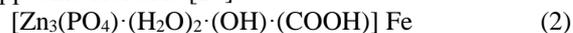
Оба упомянутых пигмента отличаются очень высокой токсичностью, что препятствует их широкому использованию, однако хроматные пигменты, несмотря на запрет практически во всех промышленно-развитых странах, до настоящего времени используются в составе противокоррозионных грунтовок [15]. Тем не менее необходимость поиска альтернативы высокоэффективным, но токсичным хромсодержащим пигментам остается весьма острой [16, 17, 18, 19, 20].

Поэтому в последние десятилетия в индустрии отделки поверхностей произошли фундаментальные изменения, связанные с разработкой и продвижением экологически безопасных пигментов для грунтования. В этом контексте в качестве альтернативного пигмента был предложен фосфат цинка [13, 21, 22, 23, 24], уровень токсичности которого в 50 раз ниже хроматов [25].

Лакокрасочная грунтовка для защиты стали, содержащая фосфатом цинка, действует по двум механизмам защиты. Во-первых, под действием водной среды, диффундирующей к поверхности металла, $Zn_3(PO_4)_2$, диспергированный в покрытии, гидролизуется с образованием гидроксида цинка и вторичных фосфат-ионов, которые участвуют в формировании защитного слоя основного фосфата железа (III) на катодной и анодной частях стали [26]. Во-вторых, в результате гидролиза фосфатного пигмента образуется комплексная кислота [27]



которая в результате взаимодействия с карбоксильными и гидроксильными группами связующего, в результате чего образуются устойчивые защитные комплексные соединения, что замедляет подпленочную коррозию металла [28].



Подтверждением изложенного являются результаты исследования, [29] в котором с помощью скани-

рующей электронной спектроскопии и электрохимических испытаний показано, что в результате реакции с железом фосфат цинка образует на стальной поверхности защитный слой, обладающий определенной кристалличностью.

Важным фактором, влияющим на способность фосфатных пигментов подавлять коррозионные процессы является гранулометрический состав, поэтому микронизация способствует повышению противокоррозионной эффективности пигмента [29].

Однако практика использования фосфата цинка в составе противокоррозионных грунтовок показала, что из-за низкой растворимости пигмента в воде степень защиты металлов во многих случаях, особенно на первых стадиях эксплуатации окрашенных объектов недостаточна [31,32,33].

Несмотря на это сочетание экономических, токсикологических и технологических факторов делает фосфаты на сегодня наиболее распространенными противокоррозионными пигментами [34], используемыми для получения грунтовок на основе эпоксидных, полиуретановых, перхлорвиниловых и алкидных, для окрашивания объектов из алюминиевых сплавов, углеродистой и оцинкованной стали. Этому способствует повышение ингибирующей способности фосфата цинка посредством модификации, связанной с заменой его катионной части.

Были получены фосфат цинка алюминия [35], фосфат цинка железа [36] и фосфат цинка калия [37], которые рассматриваются как перспективные антикоррозионные пигменты. Исследование их защитных свойств в составе фенольных покрытий на углеродистой стали в 3,5%-ном растворе NaCl [38] показало, что модификация способствует повышению противокоррозионной эффективности за счет увеличения водорастворимости.

Повышение ингибирующей активности фосфата цинка в результате включения калия в состав катионную часть также было установлено в работе [39].

Авторами [40] была сделана попытка усиления противокоррозионных свойств фосфата цинка за счет включения в его состав натрия, исходя из предположения, что меньший по сравнению с калием радиус атома этого металла может привести к изменению кристаллической структуры и растворимости пигмента.

Известно, что перспективными в антикоррозионных технологиях являются синергические композиции ингибиторов. В работе [41] было обнаружено увеличение защитного эффекта фосфата цинка по отношению к оцинкованной стали за счет сочетания его в одной композиции с пигментом ионообменного типа. Синергический эффект композиции гидрата ортофосфата цинка алюминия молибдена и силиката ортофосфата цинка кальция стронция алюминия гидрата на коррозию углеродистой стали в 3,5%-ном растворе NaCl было установлено в работе [42]. EDX-анализ показал образование на поверхности стали плотной однородной защитной пленки, состоящей из фосфата и гидроксида цинка.

Следует констатировать, что, несмотря на интенсивные исследования, практическая реализация изученных композиционных пигментов до сих пор не

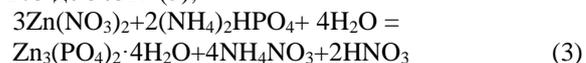
достигнута. Среди существенных проблем остаются их недостаточная антикоррозионная эффективность, сложность технологии производства и высокая стоимость сырья.

Ранее было упомянуто о положительном влиянии микронизации на способность фосфатных пигментов подавлять коррозию. Это явилось основанием для развития направления, связанного с получением и исследованием наноразмерных (с частицами размером меньше 100 нм) цинкфосфатных пигментов.

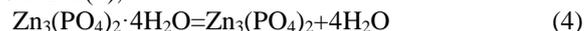
Первым и основным химическим методом синтеза таких пигментов является метод химического осаждения, который основан на образовании нерастворимого продукта в результате смешения растворимых прекурсоров. Процесс осаждения включает две стадии (образование зародышей и рост частиц), которые определяют качество продукции. Продукты получаемых этим методом, в основном, аморфны, поэтому для их кристаллизации требуются прокаливании. Термообработка часто вызывает агломерирование частиц, что вызывает трудности получения однородных по размеру частиц. Для синтеза продукта с желаемым гранулометрическим составом и морфологией частиц необходимо тщательно контролировать такие параметры, как состав и концентрацию участников реакции, температуру и pH процесса синтеза [43].

В качестве примера можно привести синтез нанофосфата цинка осуществленного с использованием нитрата цинка и диаммонийгидрофосфата без или в присутствии комплексообразователя (лимонной кислоты) [43].

В первом случае процесс проводили в три стадии: осаждение $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, (хопеит) при температуре от 273 до 363K (3),

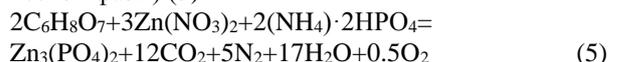


с последующей термообработкой (473-523K) в течение 1-2 ч (4),



и повторной гидратации до хопеита (температура 293K, 0,5ч, соотношение жидкой и твердой фаз 4:1).

Во втором случае реакцию смесь, содержащую нитрат цинка, диаммонийфосфат и лимонную кислоту, концентрировали до получения густой пены. Концентрирование проводили в ультратермостате при температуре 348-353K в течение около 3 ч. Первая стадия термообработки протекала при температуре 453K в течение 5-120 мин в режиме самопроизвольного возгорания), а вторая - при температуре 873-1023K в течение 30-120 мин (окисление органической фазы) (5):



Размер синтезированных продуктов в обоих случаях находился в пределах 30-40 нм.

Сообщения о синтезе нанофосфатных пигментов методом химического осаждения обобщены в табл. 1.

В настоящее время перспективным подходом к синтезу наночастиц является использование биологических агентов. Для синтеза могут быть использованы различные микроорганизмы, включая бактерии,

грибы, дрожжи, и даже растения и водоросли. Биологический синтез нанообъектов не требует использования токсичных и дорогостоящих химикатов, позволяет избежать образования токсичных и опасных отходов, что делает его экологически чистым и безопасным методом. К дополнительным достоинствам биосинтеза следует отнести более надежное получение частиц с размером ниже 100 нм, так как их укрупнение предотвращает стабилизация белками, выделяемыми микроорганизмами.

Таблица 1 - Результаты синтеза ZP NPs методом химического осаждения

Table 1 - Results of synthesis of ZP NPs by chemical precipitation method

| Прекурсоры | Температура реакции | pH реакции | Размер частиц, нм | Форма частиц | Литература |
|-------------------------------------|---------------------|------------|-------------------|--------------|------------|
| Ацетат цинка. Фосфорная кислота | 25 | 7 | 15 | Моноклинная | [45] |
| Нитрат цинка. Диаммоний фосфат | 25 | 7 | 30-40 | Моноклинная | [46] |
| Нитрат цинка. Диаммоний гидрофосфат | 0-20 | 8,5 | 30-50 | Полая сфера | [47] |
| Нитрат цинка. Диаммоний гидрофосфат | 35-50 | 8,5 | 30-50 | Сфера | [47] |
| Нитрат цинка. Диаммоний гидрофосфат | 50 | 8,5 | 30-50 | Пластинчатая | [47] |

Биосинтез ZP NPs с использованием различных микроорганизмов представлен в таблице 2. В указанных работах синтез наночастиц цинка включал восстановление цинковой соли в среде, содержащей фосфат-ионы. В качестве восстановителей в этих методах использовались бактерии, дрожжи и водоросли. Эффективность использования полученных фосфатов в качестве противокоррозионных пигментов зависит от факторов, влияющих на их синтез. К ним относятся используемые восстановители, температура, pH, тип металлических прекурсоров, концентрация, растворители и время смешивания. Контроль этих условий является путем к получению наночастиц желаемого размера и морфологии.

В [53] был получен наноразмерный цинкфосфатный пигмент и исследована его антикоррозионная эффективность в составе грунтовки в сравнении с обычным коммерческим фосфатом цинка. Последний синтезировали в водно-метанольной смеси, а для поверхностной модификации пигментных частиц использовали акриловые мономеры бутилакрилат и бутилметакрилат.

При сушке полученного продукта при повышенной температуре в результате ионно-координационной полимеризации адсорбированных мономеров на поверхности частиц была сформирована, тонкая полимерная пленка. В результате тестирования была

установлена повышенная антикоррозионная эффективность наноразмерного фосфата цинка по сравнению с коммерческим цинкфосфатным пигментом в лакокрасочном покрытии на алюминиевом сплаве в условиях кислотных дождевых осадков. Однако сложный способ получения наноразмерного фосфата цинка и трудности его введения в покрытие, связанные с агломерацией наночастиц, делают проблематичным его практическое использование.

Таблица 2 - Биосинтез ZP NPs с использованием различных микроорганизмов

Table 2 - Biosynthesis of ZP NPs using different microorganisms

| Класс организма | Организм | Прекурсор | Размер частиц, нм | Форма частиц | Литература |
|------------------|--|-------------------------------------|----------------------------|---------------|------------|
| Водоросли | <i>Scenedesmus obliquus</i> | Сульфат цинка | Ниже 100 | Игольчатая | [48] |
| Дрожжи, бактерии | <i>Saccharomyces sp</i> and <i>Bacillus subtilis</i> | Глифосат Сульфат цинка | 20-80 | Сфера | [49] |
| Дрожжи | Дрожжи | Сульфат цинка, тринатрий фосфат | Длина 50-80, ширина 80-200 | Форма бабочки | [50] |
| | | | 10-11 | Мезопористая | [51] |
| Бактерии | <i>Enterobacter</i> genes | Нитрат цинка, диаммоний гидрофосфат | 30-35 | Нитеобразные | [52] |

В то же время использование синергетических композиций на основе функциональных наполнителей из минерального сырья и фосфатов цинка в лакокрасочных грунтах могло бы обеспечить снижение их стоимости и повышение антикоррозионного эффекта. В этой связи интерес представляют слабощелочные наполнители, такие как волластонит [54], бентонит [55], карбонат кальция [56] и цеолит [57].

В работе [58] была предпринята попытка повысить ингибирующую эффективность ортофосфата цинка в эпоксидной на покрытие алюминиевого сплава путем простого сочетания с природным цеолитом. Однако защитная способность лакокрасочного покрытия оставалась недостаточной из-за низкой растворимости фосфата цинка. В работах [59, 60] изучалась возможность усиления антикоррозионного эффекта синтетического цеолита путем механохимического модифицирования монофосфатом цинка.

Исследован композиционный пигмент на основе нанопористого цеолита Na-A с удельной поверхностью 65,3 м²/г и монофосфата цинка, синтезированный механохимическим методом. Авторами было показано, что кристаллическая структура цеолита сохраняется после механохимического модифицирования в планетарной мельнице в течение 60 мин при 200 об/мин, при этом механохимическая обработка

смеси цеолитов Na-A и $Zn(H_2PO_4)_2$ инициирует ин-теркаляцию фосфата в нанопоры цеолита, что под-тверждается уменьшением удельной поверхности композитного пигмента до $31,6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Сопоставление ингибирующих свойств смеси цеолита с фосфатным пигментом и продукта ее меха-нической обработки по отношению к алюминиевому сплаву показало, что в первом случае преобладает ка-тодный контроль коррозии, а анодные токи близки к таковым в отдельных экстрактах монофосфата цинка и цеолита. В присутствии механохимически модифи-цированного цеолита наблюдается сильный смешан-ный катодно-анодный контроль электрохимической коррозии алюминиевого сплава, а абсолютные значе-ния катодного и анодного токов поляризации мини-мальны. Таким образом, механохимическая модифи-кация обеспечивает повышение антикоррозионных свойств пигмента «цеолит/монофосфат цинка». Это подтверждается значительным замедлением анодной реакции алюминиевого сплава по сравнению с про-стой смесью «цеолит+монофосфат цинка».

Эффект ингибирования коррозии нанопористым цеолитом, механохимически модифицированным монокальцийфосфатом, был также исследован на стали 09Г2С в хлоридном растворе [60]. Значитель-ное снижение коррозии металла в 0,1%-ном растворе NaCl при использовании антикоррозионного пиг-мента подтверждено методом электрохимической импедансной спектроскопии: добавление пигмента в 0,1 %-ный раствор NaCl увеличивает модуль импе-данса стали в зависимости от массового соотношения цеолитной и фосфатной составляющих. Показано, что антикоррозионная эффективность пигмента ста-новится максимальной при массовом соотношении цеолит/фосфат 1:3. Сдвиг максимума фазового угла стали в сторону более высоких частот переменного тока на графиках Боде, свидетельствует об образова-нии адсорбционной защитной пленки, что нашло подтверждение с использованием методов сканиру-ющей электронной микроскопии и энергодисперси-онной рентгеновской спектроскопии. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что на по-верхности металла образуется пленка, состоящая из плохо растворимых фосфатов кальция и железа.

Перспективными могут быть комплексные инги-бирующие пигменты типа «ядро/оболочка», в кото-рых ядро представляет собой минерал, а на его по-верхности различными способами осаждаются анти-коррозионные соединения, в том числе фосфаты [61]. В работах [62,63] исследован антикоррозионный пиг-мент на основе кальцийсодержащего цеолита с оса-жденным на его нанопористой поверхности фосфа-том цинка. Было установлено, что он может эффек-тивно замедлять коррозию алюминиевого сплава в растворе синтетического кислотного дождя. Отме-чена его эффективность в предотвращении подплед-ночной коррозии металла в местах дефектов алкид-ного лакокрасочного покрытия. Таким образом, оса-ждение фосфатов в нанопорах и на поверхности цео-лита приводит к повышению антикоррозионной эф-фективности органических покрытий на металлах.

Инкапсулированные пигменты

Растворимость в водных средах непосредственно связана с эффективностью ингибирующих пигментов, в том числе фосфатных, так как для обеспечения необхо-димого уровня противокоррозионной защиты требу-ется быстрое поступление ингибирующих веществ воздействия на ранних стадиях коррозионного воздей-ствия для формирования пассивирующей пленки. После этого, потребность в ингибирующих веществах для поддержания пассивного состояния металла как пра-вило, заметно снижается [64]. Высокая растворимость пигмента в условиях постоянного влажного воздей-ствия может привести к быстрому исчерпанию инги-бирующих веществ в покрытии [65].

Увеличение содержания противокоррозионных заметно растворимых в воде пигментов сопряжено с опасностью потери покрытием барьерных свойств, так как выщелачивание растворимых веществ приво-дит к возникновению пустот на границе раздела пиг-мент/связующее, которые заполняются электролитом и образуют каналы поступления коррозионно-ак-тивных веществ к поверхности металла [66,67].

Поэтому в последние годы к перспективным направления развития области создания новых лако-красочных материалов следует отнести разработку «умные» покрытий, обеспечивающих избиратель-ную защитную способность в зависимости от актив-ности воздействия агрессивных компонентов внеш-ней среды, то есть способных адаптировать защит-ные характеристики в зависимости от изменений окружающей среды, таких как pH, температура, дав-ление, поверхностное натяжение, механических воз-действий и т. п. [68, 69]. Контролируемое высвобож-дение пигментом ингибирующих веществ может предотвратить их спонтанное вымывание из покры-тия и, тем самым, продлить срок их службы послед-него [70].

В последнее десятилетие в области создания «ум-ных» покрытий ведутся исследования по созданию нанокompозитных ингибирующих пигментов, кото-рые представляют собой наноконтейнеры, заполнен-ные ингибиторами коррозии, [71]. В качестве нано-контейнеров для ингибиторов используются природ-ные и синтетические ионообменные материалы, в частности бентониты [72], гидроталькиты [73] и цео-литы [74]. Известно, что морфология, микро- и нано-пористость структуры минерала играют решающую роль в создании эффективного наноконтейнера с инги-битором, пригодного для защиты от коррозии [75]. В статье [76] подчеркиваются основные характеристики, которыми должны обладать ингибирующие нанокон-тейнеры: физико-химическая и механическая ста-бильность, совместимость с полимерной матрицей и контролируемое высвобождение ингибитора.

Возможности инкапсулирования фосфата каль-ция в аспекте повышения противокоррозионных свойств эпоксидных покрытий показаны в работе Lamprakou Z. et al. [77,78]. Для инкапсулирования ад-сорбционным способом использовали мезопористый кремнезем на основе тетраэтоксисилана, синтезиро-ванные согласно технологии, описанной в [77]. Сте-пень заполнения пор фосфатом кальция была опреде-

лена с использованием результатов оценки изменения их диаметра и удельной поверхности адсорбента. Авторами установлено, что повышение pH с 7 до 13 вызывает двукратный рост количества высвобождаемого из контейнеров пигмента, причем одновременно значительно увеличивается содержание кремния в контактирующей с частицами кремнезема среде, что свидетельствует о деструкции кремнезема по механизму схематично представленному на рис. 2.



Рис. 2 – Механизм деструкции кремнеземных веществ

Fig. 2 – Mechanism of degradation of silica substances

Исследование характеристик эпоксидных покрытий, содержащих 3 мас. % с коммерческого и инкапсулированного фосфата цинка методами потенциала разомкнутой цепи и электрохимической импедансной спектроскопии позволило сделать вывод о значительном повышении ингибирующей способности пигмента в результате инкапсуляции. Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что инкапсуляция растворимого пигмента способствует повышению барьерных свойств покрытий. Обобщенный анализ позволил авторам сделать вывод о преимуществах капсулированного пигмента, связанных с контролируемым освобождением ингибирующих веществ, которое иллюстрирует схема на рис. 3 [77].

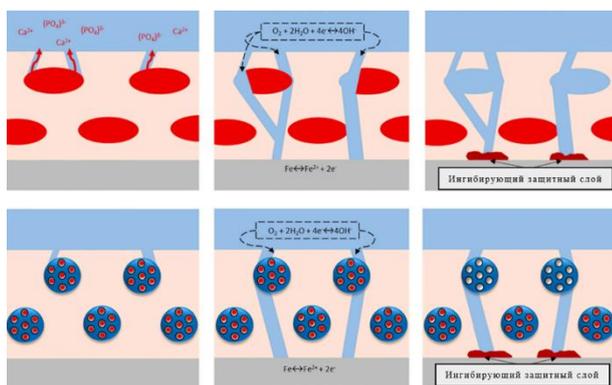


Рис. 3 – Схема освобождения ингибирующих веществ

Fig. 3 – Scheme of release of inhibitory substances

Внимание разработчиков лакокрасочных материалов антикоррозионного назначения давно проявляется по отношению к конденсированным фосфатам металлов. Считается, что их повышенные ингибирующие свойства по сравнению с солями фосфорной кислоты объясняются более выраженной комплексообразующей способностью продуктов гидролиза полифосфатов по отношению к иону Fe^{3+} , по сравнению с PO_4^{3-} . В результате реакций комплексообразования

формируется поверхностный слой, обеспечивающий исключительную инертность поверхности стального субстрата [79].

Авторами [80] было предпринято сопоставительное исследование противокоррозионной эффективности фосфата, триполифосфата и пирофосфата цинка в составе лакокрасочных покрытий на основе эпоксидного и алкидного пленкообразующих веществ с использованием ускоренных и электрохимических испытаний, а также методов сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа. Полученные результаты позволили сделать заключение о том, что все исследованные пигменты проявляют ингибирующие свойства за счет образования поверхностного защитного слоя, при этом самую низкую защиту обеспечивают покрытия, содержащие фосфат цинка. Наиболее высокую противокоррозионную эффективность в алкидных покрытиях продемонстрировал пирофосфат цинка, а в эпоксидных – триполифосфат.

Исследование механизма противокоррозионной защиты, оцинкованной стали покрытиями, содержащими полифосфат стронция-алюминия, показало, установить заметное влияние на эффективность их ингибирующего действия наличия в составе коммерчески доступного пигмента примесей водорастворимых карбонатов, которые в результате реакции с ионами цинка на начальной стадии эксплуатации окрашенного объекта образуют на катодных участках его поверхности толстый защитный слой карбоната цинка. Последний служит основой для формирования впоследствии плотного, нерастворимого полифосфатного слоя. Полученные данные дают основания полагать, что обнаруженный синергетический эффект может быть использован для усиления защитного действия этих экологически безопасных противокоррозионных пигментов [81].

Серьезной проблемой в аспекте широкого применения фосфата цинка является беспокойство по поводу использования в качестве ингибирующих пигментов соединений, содержащих цинк. Цинк может существенно негативно влиять на местную водную среду, накапливаясь в водных организмах и отравлять виды, которые их потребляют [82].

В Европе компании, использующие цинк-содержащие вещества, обязаны ежегодно сообщать о выбросах цинка и соединений цинка, если их выбросы в атмосферу превышают 200 т/год или выбросы в воду превышают 100 т/год.

Вызванное этим решение Европейского сообщества, ограничивающее использование цинка (директива 76/464 ЕЕС, кодифицированная как 2006/11/ЕЕС) [83], сделала для разработчиков противокоррозионных пигментов актуальной задачей модификации цинкфосфатных пигментов, связанной с заменой катиона.

Чаще всего в качестве такой замены используется кальций [84]. Авторами [85] был синтезирован наноразмерный фосфат кальция, который использовали для пигментирования эпоксидных покрытий. По ре-

зультатам испытаний было установлено, что покрытие с добавкой кальцийсодержащего пигмента обладает сопротивлением, представляющим собой критерий защитных свойств, значительно превышающим сопротивление лаковых покрытий и покрытий, содержащих коммерческий фосфат цинка: 23 600, 0,014 и 0,26 МОм см² соответственно. Сообщается [77] о возможности усиления противокоррозионных свойств фосфата кальция посредством упомянутой выше инкапсуляции в наночастицы мезопористого кремнезема, способствующей контролируемому высвобождению ингибирующих веществ растворимых в водной среде, диффундирующей через покрытия к поверхности субстрата.

Путем комбинирования фосфата кальция с двухслойным гидратированным карбонатами алюминия/магния был получен пигмент, сочетающий синергетическое сочетание катодной пассивации и ионного обмена. Полученный продукт способен поглощать в своей матрице коррозионно-активные хлорид и сульфат-ионы, высвобождая ингибирующие щелочные карбонатные ионы. Последние могут реагировать с ионами кальция, образуя нерастворимый в воде карбонат кальция или буферировать щелочную реакцию среды на поверхности субстрата [86].

В [87] исследована возможность использования в качестве безцинкового ингибирующего пигмента ортофосфат циркония, впервые синтезированного авторами [88] $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ в α -форме (α -ZrP). В качестве исходных веществ при одностадийном синтезе пигмента использовали оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) и 85%-ую фосфорную кислоту (H_3PO_4). Реакцию осуществляли 24 ч при 100 °С, после чего продукт, представляющий собой белый порошок трижды промывали деионизированной водой и высушивали 24 ч при 65 °С.

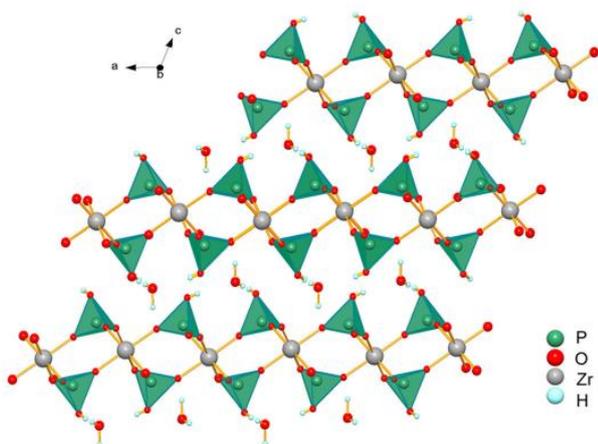


Рис. 4 – Кристаллографическая структура ортофосфата циркония

Fig. 4 – Crystallographic structure of zirconium orthophosphate

Методом рентгеновской дифракции было показано, что полученный продукт принадлежит к семейству пластинчатых фосфатов, причем межслоевые атомы H, связанные с PO_4 (рис. 4), очень лабильны и

легко обмениваются с различными катионными соединениями, что объясняет кислотные свойства материала α -ZrP.

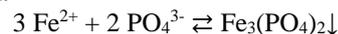
В результате гидролиза пигмента образуются ионы Zr^+ и $H_2PO_4^-$.

Кислотный характер пигмента снижает локальное подщелачивание поверхности раздела металл/покрытие в результате реакции восстановления кислорода (6):

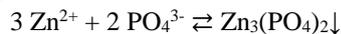


Высвобожденный фосфат может образовывать защитные слои на анодных участках поверхности цинка и стали в соответствии с классическим следующим реакциям [89].

- на стали:



- на цинке:



Zr^+ , трансформируется в ZrO^{2+} , который осаждается в виде твердого оксида на катодных участках [90, 91]. Сообщается о продукте ионообменного модифицирования фосфата циркония Ca^{2+} , демонстрирующий высокую ингибирующую способность цинка в водном растворе хлорида натрия [92].

В качестве альтернативы цинксодержащим пигментам ингибирующего типа могут использоваться соли с включением в их состав органических фрагментов, например, более высокая по сравнению с фосфатом цинка противокоррозионная эффективность обнаружена у окси-аминофосфата магния, обеспечивающего защиту алюминия за счет подавления катодной реакции [93].

Усиление противокоррозионных характеристик, как отмечалось выше, способствует модификация аниона фосфатного пигмента: в [94] установлено, что в качестве приемлемой замены фосфату цинка в агрессивных средах может быть использован фосфосиликат алюминия-кальция.

Заключение

Изложенное выше позволяет сделать вывод о том, что разработка фосфатных, в том числе модифицированных пигментов в качестве противокоррозионных компонентов лакокрасочных грунтовок далека от завершения и до настоящего времени не потеряла актуальности.

Литература

1. G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thomson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, Mater. Perform., **65**, 1 (2002).
2. D.M. Bastidas, MDPI St. Alban-Anlage **66**, Article 4052 (2020). doi.org/10.3390/books978-3-03943-153-3.
3. Г.Г. Улиг, Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику Р.У. Реви.– Л.:Химия, 1989 – 456 с.
4. B.N. Popov, Corrosion engineering: principles and solved problems. – Elsevier (2015).
5. Л.И. Антропов, Теоретическая электрохимия, М.: Высшая школа, 1969 – 512 с.
6. W. Palmaer, The corrosion of Metals, Stockholm 1929 – 356 p.
7. Л.Л. Шрайера Коррозия. Справ. изд. / Под ред. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1981, 472 с.

8. B. Ramezanzadeh, M. Mohseni, H. Yari, S. Sabbaghian, *Prog Org Coat*, **66**, 2, 149–160 (2009). doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.06.010.
9. H. Yari, M. Mohseni, B. Ramezanzadeh, *J Appl Polym Sci.*, **111**, 6, 2946–2956 (2009). https://doi.org/10.1002/app.29341.
10. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R.M Osuna, J. M. Sánchez-Amaya, *Progress in Organic Coatings*, **46**, 4, 280–287 (2003).
11. W. Funke, *Farbe und Lack*, **89**, 2, 86–91 (1983).
12. K. Doren, W. Freitag, D. Stoye, *Wasserlake: Umweltschonende Alternative für Beschichtungen*. - Köln: Verl. TUV Rheinland, 1992, 243 p.
13. Л.Ф. Корсунский, Т.В. Калинин, С.Н. Степин, *Неорганические пигменты*. Справ. изд. - СПб.: Химия, 1992, 336 с.
14. И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн, К.А. Жигалова, *Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями*. - М.: Химия, 1987, 224 с.
15. S. Korniy, M.-O. Danyliak, I. Zin, *Advances in Polymer Technology*, 2024, **1**, Article 6533170 (2024).
16. C. Robu, N. Orban, G. Varda, *Polym. Paint Colour J.*, **3**, Article 4197, 566–569 (1987).
17. D. Schuler, *Farbe und Lack*, **92**, 8, 703–705 (1986).
18. I.K. Baxter *Corros Australas*, **15**, 2, 9–10 (1990).
19. O. Leblanc, *J. Oil and Colour Chem. Assoc.*, **74**, 8, 288–301 (1991).
20. A.A. Chasan, *Prof. Coat.: Proc. 5th Techn. Symp. Steel Struct. Paint. Council*, New Orleans, La., 98–113 (1987).
21. H. Wienand, W. Ostertag, *Farbe und Lack*, **88**, 3, 183–188 (1982).
22. E. Smieszek, E. Kaminska, *Ochr. Koroz*, **39**, 4, 85–88 (1996).
23. A. R. Khan, H. J. Zhang, Z. Jun, Z. Maosheng, S. M. Eldin, I. Siddique, *Frontiers in Chemistry*, **11**, Article 1142050 (2023).
24. С.Н. Степин, Я.В. Ившин, В.С. Сучков, М.Р. Зиганшина, *Лакокрасочные материалы и их применение*, **543**, 4, 30–34 (2022).
25. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M. Osuna, J. M. Sánchez-Amaya, *Progress in Organic Coatings*, **46**, 4, 280–287 (2003).
26. H. G. Völz, *Pigments, Inorganic*, 1. General. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, John Wiley Sons, (2009). doi.org/10.1002/14356007.a20_243.pub3.
27. П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев, *Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы*. - Л.: Химия, 1987, 200 с.
28. H. Wan, D. Song, X. Li, D. Zhang, J. Gao, C. Du, *Mater*, **10**, 654 (2017). doi.org/10.3390/ma10060654.
29. R. Romagnoli, V.F. Vetere, *Corrosion*, **51**, 2, 116–123 (1995).
30. V. Pokhmurs'kyi, L. Kwiatkowski, I. Zin', S. Lyon, L. Bilyi, M. Ratushna, *Mater Sci*, **42**, 573–578 (2006). doi.org/10.1007/s11003-006-0118-1.
31. G. Blustein, B. del Amo, R. Romagnoli, *Pigment Resin Technol*, **29**, 100–107 (2000). doi.org/10.1108/03699420010319148/full/html.
32. S. Asaldoust, B. Ramezanzadeh, *J Col Int Sci*, **564**, 230–244 (2020) doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.122.
33. J. Sinko, *Progress in Organic Coatings*, **42**, 3–4, 267–282 (2001).
34. M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galliano, D. Landolt, *Progress in Organic Coatings*, **56**, 2–3, 199–206 (2006).
35. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M. Osuna, J. M. Sánchez-Amaya, *Progress in Organic Coatings*, **46**, 4, 280–287 (2003).
36. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, and M. Mahdavian, *Progress in Organic Coatings*, **76**, 1, 224–230 (2013).
37. D. P. Wei, S. M. Ma, Z. G. Zhou, Z. W. Huang, A. Q. Yuan, A. P. Liao, *Applied Mechanics and Materials*, **152**, 64–67 (2012).
38. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, *Progress in Color, Colorants and Coatings*, **5**, 91–99 (2012).
39. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, *Progress in Organic Coatings*, **77**, 7, 1155–1162 (2014).
40. I. M. Zin, S. B. Lyon, V. I. Pokhmurskii, *Corrosion Science*, **45**, 4, 777–788 (2003).
41. R. Naderi, S. Y. Arman, *S. Dyes and Pigments*, 105, 23–33 (2014).
42. B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, *Chem. Rev.*, **104**, 9, 3893–3946 (2004).
43. B. Grzmil, B. Kic, K. Lubkowski, *Reviews on Advanced Materials Science*, **14**, 1, 46–48 (2007).
44. P. Giri, S. Bhattacharyya, D.K. Singh, R. Kesavamoorthy, B. Panigrahi, K. Nair, *J. Appl. Phys.*, **102**, 9, Article 093515 (2007). dx.doi.org/10.1063/1.2804012.
45. S. Amirkhanlou, M. Ketabchi, N. Parvin, *Mater. Lett.*, **86**, 122–124 (2012). http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.041.
46. X. Yang, Y. Zhou, X. Yu, H. V. Demir, X.W. Sun, *J. Mater. Chem.*, **21**, 25, 9009–9013 (2011).
47. T.N. Prasad, V.S.R. Kambala, R. Naidu, *J. Appl. Phycol.*, **25**, 1, 177–182 (2013). http://dx.doi.org/10.1007/s10811-012-9851-z.
48. X. Zhang, X. He, K. Wang K., X. Yang, *J. Biomed. Nanotechnol.*, **7**, 245–254 (2011). http://dx.doi.org/10.1166/jbn.2011.1285 PMID: 21702362.
49. B. Czarnecka, H. Limanowska-Shaw, J.W. Nicholson, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **14**, 7, 601–604 (2003).
50. A. Ahmad, S. Senapati, M.I. Khan, R. Kumar, R. Ramani, V. Srinivas, M. Sastry, *Nanotechnology*, **14**, 7, 824 (2003). doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/323.
51. G. Santomauro, V. Srot, B. Bussmann, P.A. van Aken, F. Brümmer, H. Strunk, J. Bill, *J. Biomed. Nanotechnol.*, **3**, 362–370 (2012).
52. L. I. Bazylyak, A. R. Kytsya, I. M. Zin, S. A. Kornii, G. E. Zaikov, L. I. Bazylyak, A. K. Hagh, Apple Academic Press, Inc, Waretown, N.J, 242–253 (2014).
53. O. P. Khlopyk, I. M. Zin, B. M. Datsko, L. M. Bilyi, Z. A. Duriagina, S. A. Korniy, *Materials Science*, **59**, 2, 234–241 (2023).
54. I. Mohammadi, M. Izadi, T. Shahrabi, D. Fathi, and A. Fateh, **131**, 119–130 (2019).
55. R. Raj, Y. Morozov, L. M. Calado, *Corrosion Science*, 167, Article 108548 (2020).
56. S. A. Korniy, I. M. Zin, O. P. Khlopyk, M. Ya Holovchuk, M.- O. M. Danyliak, S. A. Halaichak, *Materials Science*, **57**, 1, 110–118 (2021).
57. V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, L. M. Bilyi, V. A. Vynar, Y. I. Zin, *Surface and Interface Analysis*, **45**, 10, 1474–1478 (2013).
58. S. A. Korniy, I. M. Zin, M.-O. M. Danyliak, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, **3**, 107–112 (2021).
59. S. A. Korniy, I. M. Zin, M.-O. M. Danyliak, O. P. Khlopyk, B. M. Datsko, *Materials Science*, **58**, 2, 261–267 (2022).
60. I. M. Zin, S. A. Korniy, A. R. Kytsya, L. Kwiatkowski, P. Y. Lyutyy, Ya. I. Zin, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, **10**, 2, 541–550 (2021).
61. В.С. Сучков, С.Н. Степин, А.В. Сороков, П.Н. Венгилевских, Ч.В. Гатауллина, *Лакокрасочные материалы и их применение*, **564**, 5, 12–15 (2024).
62. S. A. Korniy, I. M. Zin, O. P. Khlopyk, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **57**, 8, 740–748 (2022).
63. S. A. Furman, F. H. Scholes, A. E. Hughes, D. Lau, *Prog. Org. Coatings*, **56**, 33–38 (2006). doi.org/10.1016/j.porgcoat/2006/01/016.

64. S. M. Ashrafi-shahri, F. Ravari, D. Seifzadeh, *Prog. Org. Coatings*, **133**, 44–54 (2019). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.038.
65. S. Emad, X. Zhou, S. B. Lyon, G. E. Thompson, Y. Liu, G. Smyth, D. Graham, D. Francis, S. R. Gibbon, *Prog. Org. Coatings*, **102**, 71–81 (2017). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.039.
66. S. Emad, X. Zhou, S. Morsch, S. B. Lyon, Y. Liu, D. Graham, S. R. Gibbon, *Prog. Org. Coatings*, **134**, 360–372 (2019). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.05.008.
67. M. L. Zheludkevich, J. Tedim, M. G. S. Ferreira, **82**, 314–323 (2012) DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.095.
68. M. Yeganeh, S. M. Marashi, N. Mohammadi, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 2, 143–151, (2018).
70. A. A. Nazeer, M. Madkour, *J. Mol. Liq.* **253**, 11–22 (2018). DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.027.
71. C. L. Nistor, S. G. Burlacu, C. I. Mihăescu, *Chemistry Proceedings*, **7**, Article 71 (2022).
72. F. Chiter, D. Costa, V. Maurice, P. Marcus, *Applied Surface Science*, **537**, Article 147802, (2021).
73. D. Álvarez, A. Collazo, M. Hernández, X. R. Nóvoa, C. Pérez, *Materials Science Forum*, **636**, 996–1003 (2010).
74. X. Cheng, Z. Wang, Y. Yan, *Electrochemical and Solid State Letters*, **4**, 5, 23–26 (2001).
75. D. Borisova, D. Akçakayiran, M. Schenderlein, H. Möhwald, D. G. Shchukin, *Advanced Functional Materials*, **23**, 30, 3799–3812, (2013).
76. H. Wei, Y. Wang, J. Guo, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 2, 469–480 (2015).
77. Z. Lamprakou, H. Bi, C. E. Weinell, S. Tortajada, K. Dam-Johansen, *Progress in Organic Coatings*, **165**, Article 106740 (2022).
78. Z. Lamprakou, H. Bi, C. E. Weinell, S. Tortajada, K. Dam-Johansen, *ACS omega*, **8**, 16, 14420–14429 (2023).
79. P. Mazan, M. Trojan, D. Brandova, *Polym. Paint Colour. J.*, **180**, 4270, 605–606 (1990).
80. M. Deyá, V. F. Vetere, R. Romagnoli, B. Del Amo, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, **86**, 1, 79–85 (2003).
81. S. Morsch, S. Emad, L. A. Farren, M. D. Goodall, S. B. Lyon, S. R. Gibbon, *Scientific Reports*, **8**, 1, Article 17450 (2018).
82. Scottish Environment Protection Agency, [Электронный ресурс] <http://www.sepa.org.uk> (дата обращения: 10.10.2024).
83. D. El-Hamid, G. Blustein, M. Deyá, B. Del Amo, R. Romagnoli, *Materials Chemistry and Physics*, **127**, 1-2, 353–357 (2011).
84. S. N. Roselli, G. Lendvay-Györik, G. Mészáros, C. Deyá, R. Romagnoli, *Progress in Organic Coatings*, **112**, 27–36 (2017).
85. E. Alibakhshi, S. A. Haddadi, A. L. Motlagh, M. Ghaderi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, M. Jalili, *Progress in Organic Coatings*, **163**, Article 106677 (2022).
86. T. Gichuhi Ecofriendly corrosion inhibiting additives for tomorrow's coatings. *Phosphates Forum of America* (2021).
87. I. Bouali, E. Rocca, D. Veys-Renaux, A. Khalil, B. Rhouta, A. Ait Aghzzaf, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **25**, 831–840, (2021).
88. A. Clearfield, J.A. Stynes, *J Inorg Nucl Chem* **26**, 1, 117–129 (1964). [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4).
89. F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, *Dyes Pigments*, **109**, 189–199 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.05.024>.
90. H. Ardelean, I. Frateur, P. Marcus, *Corros Sci*, **50**, 7, 1907–1918 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.015>.
91. G. Yoganandan, K. Pradeep Premkumar, J.N. Balaraju, *Surf. Coat. Technol* **270**, 249–258 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.049>.
92. I. Bouali, E. Rocca, D. Veys-Renaux, B. Rhouta, A. Khalil, A. Ait Aghzzaf *Appl. Surf. Sci.* **422**, 778–786 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.083>.
93. A. Calahorra, *Plating and surface finishing*, **95**, 3, 16 (2008).
94. D. El-Hamid, G. Blustein, M. Deyá, B. Del Amo, R. Romagnoli, *Materials Chemistry and Physics*, **127**, 1-2, 353–357 (2011).

References

- G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thomson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, *Mater. Perform.* **65**, 1 (2002).
- D.M. Bastidas, MDPI St. Alban-Anlage 66, Article 4052 (2020). doi.org/10.3390/books978-3-03943-153-3
- G.G. Uhlig, *Corrosion and its control. An introduction to corrosion science and technology* R.W. Revy.- L.:Chemistry, 1989 - 456 c.
- B.N. Popov, *Corrosion engineering: principles and solved problems.* - Elsevier (2015).
- L.I. Antropov, *Theoretical electrochemistry*, M.: Vyshaya Shkola, 1969 - 512 p.
- W. Palmaer, *Corrosion of metals*, Stockholm 1929 - 356 p.
- L.L. Schreier, *Corrosion. Reference edition / Edited by Per. Engl. M.: Metallurgy*, 1981, 472 p.
- B. Ramezanzadeh, M. Mohseni, H. Yari, S. Sabbaghian, *Prog Org Coat*, **66**, 2, 149–160 (2009). doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.06.010
- H. Yari, M. Mohseni, B. Ramezanzadeh, *J Appl Polym Sci.*, **111**, 6, 2946–2956 (2009). <https://doi.org/10.1002/app.29341>
- M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M Osuna, J. M. Sánchez-Amaya, *Progress in Organic Coatings*, **46**, 4, 280–287 (2003).
- W. Funke, *Farbe und Lack*, **89**, 2, 86–91 (1983).
- K. Doren, W. Freitag, D. Stoye, *Wasserlake: Umweltschonende Alternative für Beschichtungen.* - Koln: Verl. TUV Rheinland, 1992, 243 p.
- L.F. Korsunsky, T.V. Kalinskaya, S.N. Stepin, *Inorganic pigments. Reference edition.* - SPb.: Khimiya, 1992, 336 p.
- I.L. Rosenfeld, F.I. Rubinstein, K.A. Zhigalova, *Protection of metals from corrosion by paint and varnish coatings.* - Moscow: Khimiya, 1987, 224 c.
- C. Kornyi, M.-O. Danyliak, I. Zin, *Advances in Polymer Technology*, **2024**, 1, Article 6533170 (2024).
- K. Robu, N. Orban, G. Varda, *Polym. Paint Color J.*, **3**, Article 4197, 566–569 (1987).
- D. Schuler, *Farbe und Lack*, **92**, 8, 703–705 (1986).
- E. C. Baxter, *Corros Australis*, **15**, 2, 9–10 (1990).
- O. Leblanc, *J. Oil and Color Chem. Assoc.*, **74**, 8, 288–301 (1991).
- A.A. Shasan, prof: Proc. 5th Techn. Symp. Steel Struct. Paint. Counc., New Orleans, La., 98–113 (1987).
- H. Wienand, W. Ostertag, *Farbe und Lack*, **88**, 3, 183–188 (1982).
- E. Smieszek, E. Kaminska, *Ochr. Koroz*, **39**, 4, 85–88 (1996).
- A. R. Khan, H. J. Zhang, Z. Jun, Z. Maosheng, S. M. Eldin, I. Siddique, *Frontiers in Chemistry*, **11**, Article 1142050 (2023).
- S. N. Stepin, Y. V. Ivshin, V. S. Suchkov, M. R. Ziganishina, *Paint and varnish materials and their applications*, **543**, 4, 30–34 (2022).
- M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M. Osuna, J. M. Sánchez-Amaya, *Progress in Organic Coatings*, **46**, 4, 280–287 (2003).
- H. G. Völz, *Pigments, Inorganic, 1. General.* In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, John Wiley Sons, (2009). doi.org/10.1002/14356007.a20_243.pub3
- P.I. Ermilov, E.A. Indeikin, I.A. Tolmachev, A.V. Pigments and pigmented paint and varnish materials. - L.: Khimiya, 1987, 200 c.

28. H. Wan, D. Song, X. Li, D. Zhang, J. Gao, C. Du, Mater, 10, 654 (2017). doi.org/10.3390/ma10060654
29. R. Romagnoli, V. F. Vetere, Corrosion, 51, 2, 116-123 (1995).
30. W. Pohmurskyi, L. Kwiatkowski, I. Zinia, S. Lyon, L. Bilyi, M. Ratushna, Mater Sci, 42, 573-578 (2006). doi.org/10.1007/s11003-006-0118-1
31. G. Blustein, B. del Amo, R. Romagnoli, Pigment Resin Technol, 29, 100-107 (2000). doi.org/10.1108/03699420010319148/full/html
32. S. Asaldoust, B. Ramezanzadeh, J Col Int Sci, 564, 230-244 (2020) doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.122
33. J. Sinko, Progress in Organic Coatings, 42, 3-4, 267-282 (2001).
34. M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galliano, D. Landolt, Progress in Organic Coatings, 56, 2-3, 199-206 (2006).
35. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M. Osuna, J. M. Sánchez-Amaya, Progress in Organic Coatings, 46, 4, 280-287 (2003).
36. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, and M. Mahdavian, Progress in Organic Coatings, 76, 1, 224-230 (2013).
37. D. P. Wei, S. M. Ma, Z. G. Zhou, Z. W. Huang, A. Q. Yuan, A. P. Liao, Applied Mechanics and Materials, 152, 64-67 (2012).
38. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Progress in Color, Colorants and Coatings, 5, 91-99 (2012).
39. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Progress in Organic Coatings, 77, 7, 1155-1162 (2014).
40. I. M. Zin, S. B. Lyon, and V. I. Pohmursky, Corrosion Science, 45, 4, 777-788 (2003).
41. R. Naderi, S. J. Arman, Dyes and Pigments, 105, 23-33 (2014).
42. B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Chem. Rev. 104, 9, 3893-3946 (2004).
43. B. Grzmil, B. Keech, K. Lubkowski, Reviews in Advanced Materials Science, 14, 1, 46-48 (2007).
44. P. Giri, S. Bhattacharyya, D.K. Singh, R. Kesavamoorthy, B. Panigrahi, K. Nair, J. Appl. Phys., 102, 9, Article 093515 (2007). dx.doi.org/10.1063/1.2804012
45. S. Amirhanlou, M. Ketabchi, N. Parvin, Mater. Lett., 86, 122-124 (2012). http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.041
46. X. Yang, Y. Zhou, X. Yu, H. V. Demir, X. W. Sun, J. Mater. Chem. 21, 25, 9009-9013 (2011).
47. T.N. Prasad, V.S.R. Kambala, R. Naidu, J. Appl. Physcol., 25, 1, 177-182 (2013). http://dx.doi.org/10.1007/s10811-012-9851-z
48. X. Zhang, X. He, K. Wang K., X. Yang, J. Biomed. Nanotechnology, 7, 245-254 (2011). http://dx.doi.org/10.1166/jbn.2011.1285 PMID: 21702362
49. B. Czarnecka, H. Limanowska-Shaw, J.W. Nicholson, J. Mater. Sci. Mater. Med. 14, 7, 601-604 (2003).
50. A. Ahmad, S. Senapati, M.I. Khan, R. Kumar, R. Ramani, V. Srinivas, M. Sastry, Nanotechnology, 14, 7, 824 (2003). doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/323
51. G. Santomauro, V. Srot, B. Bussmann, P.A. van Aken, F. Brümmer, H. Strunk, J. Bill, J. Biomed. Nanotechnology, 3, 362-370 (2012).
52. L. I. Bazylyak, A. R. Kytsya, I. M. Zin, S. A. Korniy, G. E. Zaikov, L. I. Bazylyak, A. K. Hagh, Apple Academic Press, Inc, Waretown, N.J., 242-253 (2014).
53. O. P. Khlopik, I. M. Zin, B. M. Datsko, L. M. Bilyi, Z. A. Duryagina, S. A. Korniy, Materials Science, 59, 2, 234-241 (2023).
54. I. Mohammadi, M. Izadi, T. Shahrabi, D. Fathi, A. Fateh, 131, 119-130 (2019).
55. R. Raj, Y. Morozov, L. M. Calado, Corrosion Science, 167, Article 108548 (2020).
56. S. A. Korniy, I. M. Zin, O. P. Khlopik, M. J. Golovchuk, M.-O. M. Daniliak, S. A. Halaychak, Materials Science, 57, 1, 110-118 (2021).
57. V. I. Pohmursky, I. M. Zin, L. M. Bilyi, V. A. Vinar, and Y. I. Zin, Surface and Interface Analysis, 45, 10, 1474-1478 (2013).
58. S. A. Korniy, I. M. Zin, and M.-O. M. Daniliak, Voprosy khimii i khimicheskoy tehnologii, 3, 107-112 (2021).
59. S. A. Korniy, I. M. Zin, M.-O. M. Daniliak, O. P. Khlopik, and B. M. Datsko, Materials Science, 58, 2, 261-267 (2022).
60. I. M. Zin, S. A. Korniy, A. R. Kytsya, L. Kwiatkowski, P. J. Lyuty, and J. V. Kozlov, International Journal of Materials Science, 2, 2, 267-267 (2022). I. Zin, International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 10, 2, 541-550 (2021).
61. V.S. Suchkov, S.N. Stepin, A.V. Sorokov, P.N. Vengilevskikh, and C.V. Gataullina, Paint and varnish materials and their applications, 564, 5, 12-15 (2024).
62. S. A. Korniy, I. M. Zin, and O. P. Khlopik, Corrosion Engineering, Science and Technology, 57, 8, 740-748 (2022).
63. S. A. Furman, F. H. Scholes, A. E. Hughes, D. Lau, Prog. Org. Coatings, 56, 33-38 (2006). doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006/01/016
64. S. M. Ashrafi-shahri, F. Ravari, D. Seifzadeh, Prog. Org. Coatings, 133, 44-54 (2019). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.038
65. S. Emad, X. Zhou, S. B. Lyon, G. E. Thompson, Y. Liu, G. Smyth, D. Graham, D. Francis, S. R. Gibbon, Prog. Org. Coatings, 102, 71-81 (2017). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.039
66. S. Emad, X. Zhou, S. Morsch, S. B. Lyon, Y. Liu, D. Graham, S. R. Gibbon, Prog. Org. Coatings, 134, 360-372 (2019). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.05.008
67. M. L. Zheludkevich, J. Tedim, M. G. S. Ferreira, 82, 314-323 (2012) DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.095
68. M. Yeganeh, S. M. Marashi, N. Mohammadi, Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 14, 2, 143-151, (2018)
70. A. A. Nazeer, M. Madkour, J. Mol. Liq. 253, 11-22 (2018). DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.027
71. C. L. Nistor, S. G. Burlacu, C. I. Mihăescu, Chemistry Proceedings, 7, Article 71 (2022).
72. F. Cheater, D. Costa, V. Maurice, P. Marcus, Applied Surface Science, 537, Article 147802, (2021).
73. D. Alvarez, A. Collazo, M. Hernandez, X. R. Novoa, C. Perez, Materials Science Forum, 636, 996-1003 (2010).
74. X. Cheng, Z. Wang, Y. Yan, Electrochemical and SolidState Letters, 4, 5, 23-26 (2001).
75. D. Borisova, D. Akcakayiran, M. Schenderlein, H. Möwald, D. G. Shchukin, Perspective Functional Materials, 23, 30, 3799-3812, (2013).
76. H. Wei, Y. Wang, J. Guo, Journal of Materials Chemistry A, 3, 2, 469-480, (2015).
77. Z. Lamprakou, H. Bi, C. E. Weinell, S. Tortajada, K. Dam-Johansen, Progress in Organic Coatings, 165, Article 106740 (2022).
78. Z. Lamprakou, H. Bi, C. E. Weinell, S. Tortajada, K. Dam-Johansen, ACS omega. 8, 16, 14420-14429 (2023).
79. P. Mazan, M. Troyan, D. Brandova, Polymer. Paint color. J., 180, 4270, 605-606 (1990).
80. M. Deyá, V. F. Vetere, R. Romagnoli, B. Del Amo, Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions. 86, 1, 79-85 (2003).
81. S. Morsch, S. Emad, L. A. Farren, M. D. Goodall, S. B. Lyon, S. R. Gibbon, Scientific Reports, 8, 1, Article 17450 (2018).
82. Scottish Environment Protection Agency, [Electronic resource] http://www.sepa.org.uk (accessed 10.10.2024).
83. D. El-Hamid, G. Blustein, M. Deja, B. Del Amo, R. Romagnoli, Chemistry and Physics of Materials, 127, 1-2, 353-357 (2011).
84. S. N. Roselli, G. Lendvay-Györök, G. Mészáros, C. Deyá, R. Romagnoli, Progress in Organic Coatings, 112, 27-36

- (2017).
85. E. Alibakhshi, S. A. Haddadi, A. L. Motlagh, M. Ghaderi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, M. Jalili, *Progress in Organic Coatings*, 163, Article 106677 (2022).
86. T. Gichuhi, Environmentally friendly corrosion inhibiting additives for tomorrow's coatings. *Phosphate Forum of America* (2021).
87. I. Bouali, E. Rocca, D. Weiss-Renaud, A. Khalil, B. Ruta, A. Ait Aghzzaf, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25, 831-840, (2021).
88. A. Clearfield, J.A. Stynes, *J Inorg Nucl Chem* 26, 1, 117-129 (1964). [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4)
89. F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, *Dyes Pigments*, 109, 189-199 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.05.024>
90. H. Ardelean, I. Frateur, P. Marcus, *Corros Sci*, 50, 7, 1907-1918 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.015>
91. G. Yoganandan, K. Pradeep Premkumar, J. N. Balaraju, *Surf. Coat. Technol* 270, 249-258 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.049>
92. I. Bouali, E. Rocca, D. Veys-Renaud, B. Rhouta, A. Khalil, A. Ait Aghzzaf *Appl. Surf. Sci.* 422, 778-786 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.083>
93. A. Calahorra, *Coating and surface treatment*, 95, 3, 16 (2008).
94. D. El-Hamid, G. Bluestein, M. Deya, B. Del Amo, R. Romagnoli, *Chemistry and Physics of Materials*, 127, 1-2, 353-357 (2011).

© **В. С. Сучков** – старший преподаватель кафедры Плазмохимических технологий наноматериалов и покрытий (ПТНП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, suchkov.vs@mail.ru; **С. Н. Степин** – д-р хим. наук, проф. кафедры ПТНП, КНИТУ, stepin_1949@mail.ru; **О. П. Кузнецова** – канд. тех. наук, доцент кафедры ПТНП, КНИТУ, tlk505@yandex.ru; **М. А. Минин** – магистрант кафедры ПТНП, КНИТУ; **Ч. В. Гагауллина** – бакалавр кафедры ПТНП, КНИТУ, gst1810@mail.ru.

© **V. S. Suchkov** – Senior Lecturer, department of Plasma Chemical Technologies of Nanomaterials and Coatings (PCTNC), Kazan National Research Technological university (KNRTU), Kazan, Russia, suchkov.vs@mail.ru; **S. N. Stepin** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the PCTNC department, KNRTU, stepin_1949@mail.ru; **O. P. Kuznetsova** – PhD (Technical Sci.), Associate professor, the PCTNC department, KNRTU, tlk505@yandex.ru; **M. A. Minin** – Master-student, the PCTNC department, KNRTU; **Ch. V. Gataullina** – Bachelor-student, the PCTNC department, KNRTU, gst1810@mail.ru.