

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 669.1.546.85

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЦИНКЕ

© 2017 г. И. Е. Акулич*, И. М. Жарский, Н. П. Иванова

Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Республика Беларусь

* E-mail: akulich.nadejda@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.03.2016 г.

Химическими и электрохимическими исследованиями оценена защитная способность и коррозионная стойкость конверсионных покрытий на основе ванадия на гальваническом цинке. Показано, что конверсионные покрытия обладают высокими защитными свойствами и коррозионной стойкостью в 3% растворе NaCl. Методом ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что конверсионные покрытия на основе ванадия на гальванически осажденном цинке представляют собой сложные системы, состоящие из оксидов ZnO, V₂O₅, а также фосфорсодержащих соединений цинка и ванадия V(HP0₄)₂, Zn³(P0₄)₂, Zn(V0₃)₂, способные выдержать от 13 до 19 ч в камере солевого тумана до появления первых очагов белой коррозии цинка.

DOI: 10.7868/S0044185617020036

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет хромирование использовалось для пассивации металлических поверхностей с целью повышения их коррозионной стойкости. Свойства пассивных пленок и механизмы хромирования оцинкованной стали были тщательно изучены разными авторами [1–6]. Но, из-за токсичности соединений Cr(VI) Европейский союз в 2000 году запретил их использование для обработки деталей, используемых в автомобильной промышленности [7]. Поэтому, для защиты цинка, кадмия и сплавов на их основе были разработаны конверсионные покрытия на основе соединений Cr(III). Однако в большинстве случаев хромитные пленки не обладают требуемой защитной способностью и требуют дополнительной последующей обработки. В связи с этим большинство проводимых исследований по разработке защитных конверсионных покрытий направлено на получение альтернативных покрытий, полностью свободных от хрома.

В случае конверсионных покрытий на основе тетрамолибдата(VI) редкоземельных металлов [8–11] или кремния [12] их морфология и антикоррозионные свойства сильно зависят от используемой для подкисления раствора кислоты. Исследования показали, что покрытия, нанесенные из таких растворов, уменьшают скорость коррозии цинка, но их защитное действие основано на типичном барьерном механизме и имеет относительно короткий период защитного действия [13, 14].

Использование ортофосфата натрия в качестве пассивирующего соединения для цинка показало,

что получающийся конверсионный слой, имеющий в своем составе Zn(OH)₂, ZnO и Zn³(P0₄)₂, подавляет катодный процесс восстановления деполяризатора и ингибирует анодное растворение цинка в растворе хлорида натрия [15].

Также были разработаны пассивные покрытия на основе соединений циркония и титана, кобальта, органических полимеров и редкоземельных металлов [16, 17] и силикатные конверсионные покрытия, получаемые методом электрофореза [18].

Несмотря на многочисленные исследования по замене хромитной пассивации цинка до сих пор остается актуальной разработка новых экологически безопасных растворов, а также исследование химического состава и антикоррозионных свойств получаемых конверсионных покрытий.

Целью работы является получение на цинке конверсионных покрытий на основе соединений ванадия и исследование их защитной способности и коррозионной стойкости в 3% растворе NaCl.

МЕТОДИКА

Электроосаждение цинковых покрытий проводили на пластины из углеродистой стали 08 кп (20 x 20 мм²), предварительно механически отполированные, химически обезжиренные в стандартном щелочном растворе и проактивированные в растворе H₂SO₄ 50 г/дм³. Электроосаждение цинка проводили при плотности тока 2 А/дм² при комнатной температуре с использованием цинкатного электролита состава (г/дм³): NaOH — 100; ZnO — 10; Цинкамин 02 — 10; Очиститель

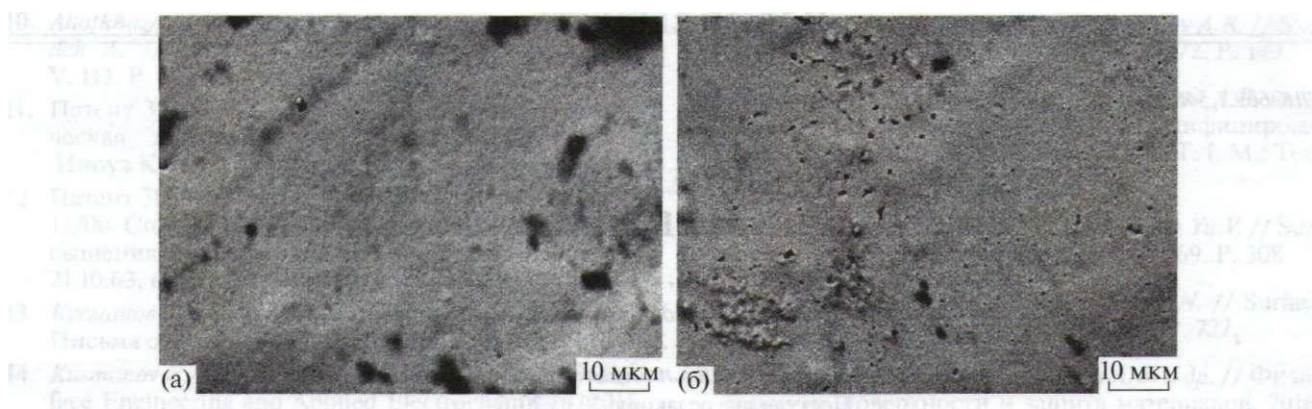


Рис. 1. СЭМ микрофотографии цинковых покрытий, полученных из щелочного (а) и аммиакатно-хлоридного (б) электролитов.

(ДС-ЦО) — 5, рН 12 и аммиакатно-хлоридного электролита состава (г/дм³): ZnCl₂ — 80, NH₄Cl — 205 и добавок ЛГ-50А и ЛГ-50Б в количествах 40 и 0.85 см³/дм³ соответственно, рН 5.5. Толщина цинкового покрытия составляла 9 мкм.

Для создания конверсионного покрытия (КП) на поверхности свежесажденного цинка образцы погружали в раствор, содержащий Na³V⁰⁴ в количестве 0.03 или 0.045 моль/дм³, ускоритель K³[Fe(CN)₆] 2.6 г/дм³ и активатор поверхности NaF_{0.56} г/дм³ [19–21]. Кислотность раствора доводили до значения рН 3 добавлением ортофосфорной кислоты. Время пассивации составляло от 1 до 10 мин, температура раствора 20 или 40 °С.

Элементный состав полученных пассивированных цинковых покрытий изучали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) на электроном микроскопе JSM-5610 LV с приставкой EDX JED-2201. Диапазон измерений концентрации элементов 0.1–100%.

Снятие ИК-Фурье спектров проводили на ИК-Фурье микроскопе-спектрографе Nicolet iN 10 в спектральном диапазоне 4000–600 см⁻¹, количество повторов на точку — 256.

Рентгенографическое исследование фазового состава покрытий выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием СиА^α-излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывали с помощью программы EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра DiffractPlus. Фазовый состав определяли с использованием международной базы рентгенографических данных Powder Diffraction File.

Защитные свойства пассивных пленок на цинковом покрытии оценивали методом капли, согласно которому использовали раствор ацетата свинца с концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302–88) и определяли время до появления в основании

капли черного пятна контактно выделившегося свинца.

Коррозионную стойкость цинковых и пассивированных цинковых покрытий определяли электрохимическим методом. Запись катодных и анодных потенциодинамических поляризационных кривых, отражающих поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08 кп с нанесенными цинковым и пассивированными цинковыми покрытиями, в 3% растворе NaCl при температуре 20 °С проводили на потенциостате/гальваностате ISP-PRO в комплекте с компьютером. Использовали стандартную трехэлектродную электрохимическую ячейку с рабочим электродом площадью 1 см², платиновым вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Поляризационные кривые снимали со скоростью развертки потенциала 1 тВ с⁻¹ в диапазоне от $E_{бестока}$ — до +150 тВ, где $E_{бестока}$ бестоковый потенциал исследуемого электрода, выдержанный в течение 10 мин.

Скорость коррозии получаемых покрытий определяли графически с определением плотности тока по пересечению тафелевских участков катодных и анодных поляризационных кривых, которые при необходимости экстраполировали [22].

Ресурсные испытания пассивированных цинковых покрытий с определением времени до появления первых очагов белой коррозии цинка проводили в камере солевого тумана ASCOTT S120iS с использованием 5% раствора NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цинковые покрытия, полученные из цинкатного электролита, являются полублестящими, имеют светло-серый цвет и мелкокристаллическую структуру (рис. 1а) Из аммиакатно-хлоридного электролита покрытия получаются матовыми с голубым оттенком мелкокристаллические (рис. 1б).

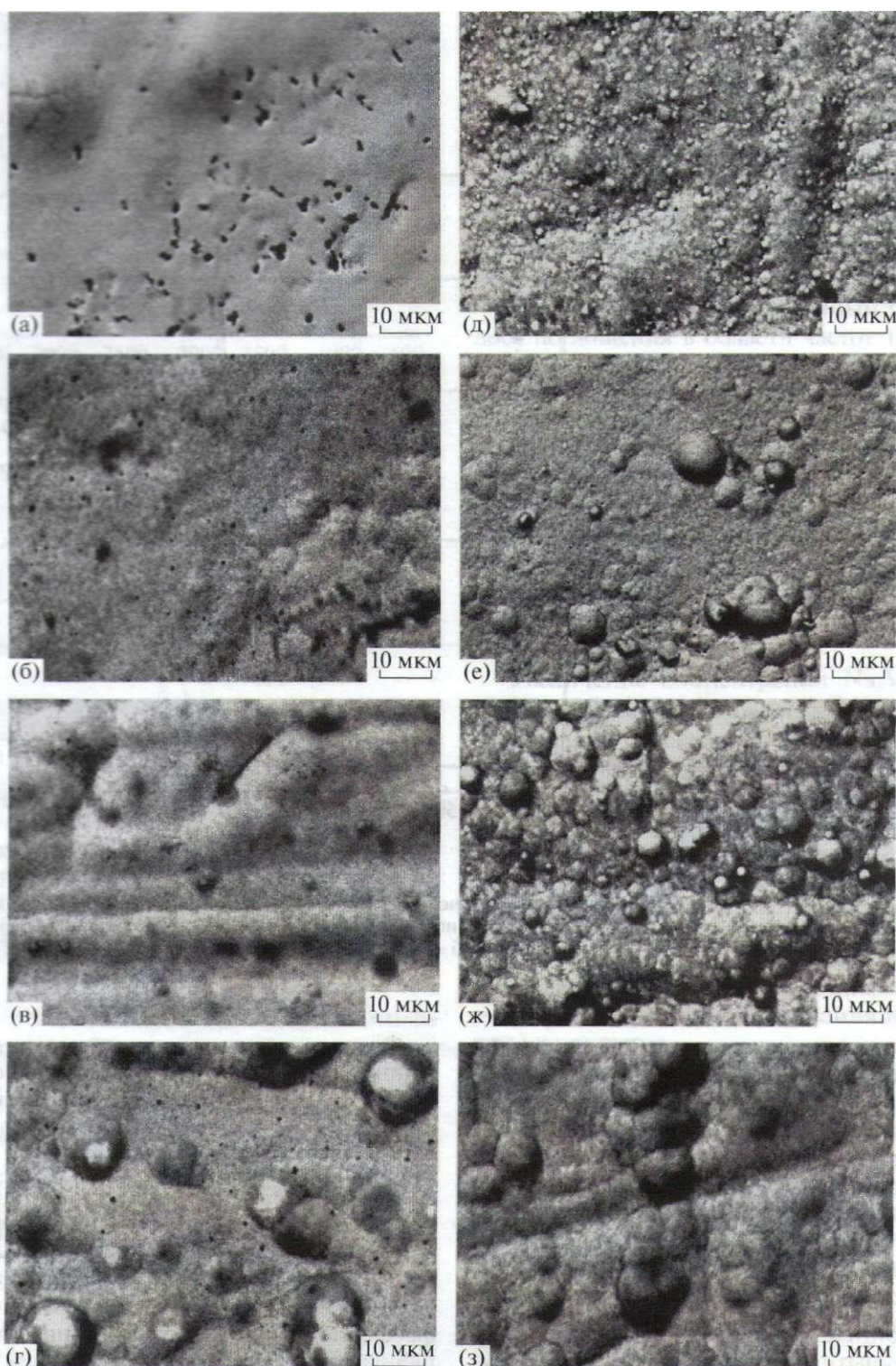


Рис. 2. СЭМ микрофотографии конверсионных покрытий на основе ванадия, полученных из (а–г) щелочного и (д–з) аммиачно-хлоридного электролитов. Концентрация ванадата натрия: а, д - 0.03 моль/дм³, T = 20°C; б, е - 0.03 моль/дм³, U = 40°C; в, ж - 0.045 моль/дм³, T = 20°C; г, з - 0.045 моль/дм³, T = 40°C. Время пассивации 120 с

Химическая пассивация цинка в исследованных растворах приводит к получению конверсионных покрытий с кристаллической структурой, что подтверждает рентгенофазовый анализ (РФА).

После химической обработки образцов в растворе пассивации с концентрацией Na^3VO_4 0.03 моль/дм³ в течение 120 с при 20°C на цинковых покрытиях, полученных из цинкатного элек-

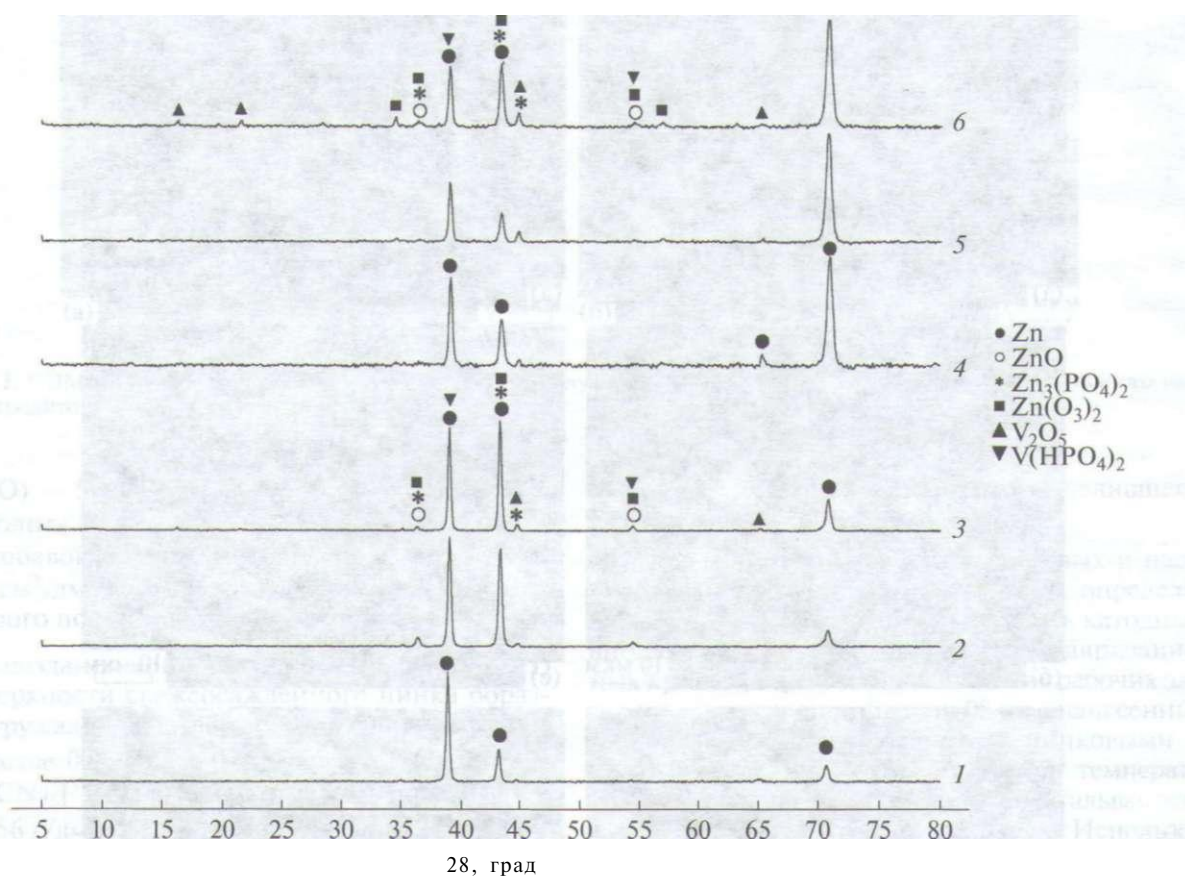


Рис. 3. Дифрактограммы конверсионных покрытий, полученных на цинке, осажденном из аммиакатно-хлоридного (1–3) и щелочного (4–5) электролитов: 1,4 – без конверсионного покрытия; конверсионное покрытие получено из раствора $\text{Na}^3\text{V}0^4$ концентрацией: 2,5 – 0.03 моль/дм³, 3,6– 0.045 моль/дм³. Температура раствора 20°C, время пассивации 120 с.

тролита, образуется слегка золотистая пористая пленка конверсионного покрытия с гладкой поверхностью (рис. 2а). Увеличение концентрации $\text{Na}^3\text{V}0^4$ от 0.03 до 0.045 моль/дм³ способствует получению золотистых пленок, в структуре которых отсутствуют поры (рис. 2в). После пассивации цинковых покрытий в 0.03 М растворе $\text{Na}^3\text{V}0^4$ при температуре 40°C в течение 60–600 с образуются золотистые пленки с незначительным количеством мелких пор (рис. 16).

Конверсионные покрытия, полученные на цинковых покрытиях, осажденных из аммиакатно-хлоридного электролита, приобретают слегка зеленовато-золотистый цвет. С увеличением концентрации $\text{Na}^3\text{V}0^4$ и повышением температуры окраска конверсионных покрытий не изменяется. Однако структура КП с увеличением температуры становится крупнозернистой с укрупнением размера отдельных глобул (рис. 1д–1з), как и в случае пассивной пленки на цинке, осажденном из щелочного электролита (рис. 1д).

Фазовый состав конверсионных покрытий на основе ванадия проанализирован с помощью РФА. На рентгенограммах конверсионных покрытий присутствуют типичные пики цинка, а также пики следующих соединений ZnO , $\text{V}20^5$, $\text{V}(\text{HPO}4)^2$, $\text{Zn}^3(\text{P}04)^2$, $\text{Zn}(\text{V}03)^2$ (рис. 3).

Присутствие $\text{V}20^5$, $\text{V}(\text{HPO}4)^2$, $\text{Zn}(\text{V}03)^2$ подтверждает существование соединений ванадия(ГУ) и ванадия(У) в конверсионных покрытиях. Наличие $\text{V}(\text{HPO}4)^2$ и $\text{Zn}^3(\text{P}04)^2$ объясняется присутствием фосфорной кислоты в растворе пассивации, обеспечивающей рН 3.

Образование конверсионных покрытий на цинке зависит от его взаимодействия с растворимыми ионами ванадата, гексацианоферрата(Ш), фосфата, а также значения рН раствора пассивации и изменения рН на границе металл–раствор.

При значении рН 3 преобладающим видом соединений ванадия в растворе пассивации являются ионы $\text{V}0^2$ [231, которые при повышении рН

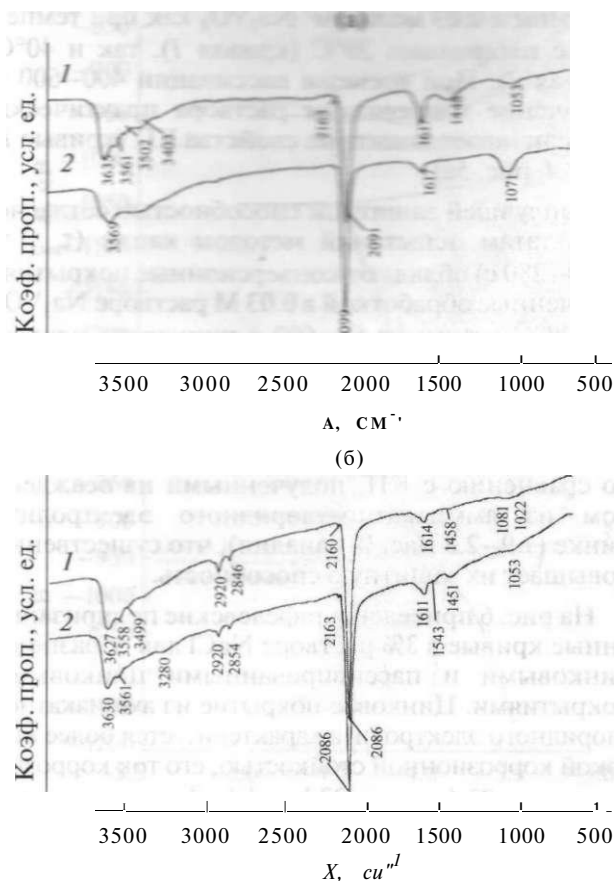
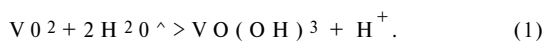


Рис. 4. ИК-спектры конверсионных покрытий на цинке, полученных при 20°C из щелочного (а) и аммиакатно-хлоридного (б) электролитов, концентрации ванадата натрия: / — 0.03 моль/дм³; 2 — 0.045 моль/дм³. Время пассивации 120 с. X — волновое число, см⁻¹.

могут подвергаться гидролизу с образованием VO(OH)³ по реакции:

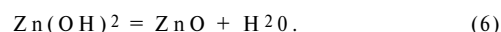
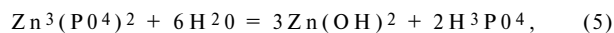
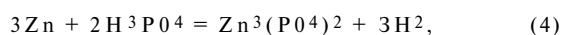
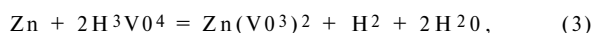


При значениях pH, близких к 3, координация VO(OH)³ изменяется от четырехгранной к восьмигранной путем реакции присоединения воды.



Имеются данные, что полученный гидрат ванадия затем полимеризуется путем формирования связи V(V)—V(V), образуя так называемую основную цепочку полимера. Одновременно ванадат связывается через кислород лигандами, образующих V(V)—V(IV) связи, которые характерны конверсионным покрытиям ванадия [24].

На основании фазового состава конверсионных покрытий можно предположить также протекание следующих процессов:



ИК-спектры полученных конверсионных покрытий представлены на рис. 4. Наличие полос поглощения в области частот 3600—3400 и 2100—1500 см⁻¹ обусловлена присутствием ионов [Fe(CN)⁶]³⁻ (ν(CN)) [25, 26], что свидетельствует о включении данных ионов в конверсионное покрытие.

Согласно литературным данным [25, 27, 28] полоса поглощения в области частот 1100—1010 см⁻¹ соответствует антисимметричным валентным колебаниям группы V—O—V. Полосы поглощения в области частот 2920—2840 см⁻¹ на спектрах для конверсионных покрытий, полученных из аммиакатно-хлоридного электролита, характерны для —CH² колебаний (рис. 4б).

Элементный состав полученных при различных условиях пассивации конверсионных покрытий на цинке, осажденном из цинкатного и аммиакатно-хлоридного электролитов, представлен в таблице.

Увеличение концентрации Na³VO⁴ с 0.03 до 0.045 моль/дм³ в растворе пассивации приводит к увеличению содержания ванадия с 2.2 до 3.2% в КП на цинке, полученном из щелочного электролита, и с 1.9 до 2.3% в КП на цинке, полученном из аммиакатно-хлоридного электролита.

При увеличении температуры пассивации массовое содержание в КП кислорода практически не изменяется, фосфора и ванадия незначительно увеличивается (табл. 1). Поданным СЭМ присутствие железа в конверсионном покрытии доказывает, что ионы гексацианоферрата(III) участвуют в процессе образования КП и включаются в покрытие.

Защитные свойства пассивной пленки на цинковых покрытиях считаются удовлетворительными, если при испытаниях методом капли появления сплошного темного пятна восстановленного свинца происходит не ранее, чем через 60 с. Непассивированное цинковое покрытие сразу же покрывается контактно выделившимся свинцом (τ_{выд} = 0). Увеличение времени пассивации увеличивает время появления свинца на цинке, что может указывать на увеличение толщины КП и его защитных свойств.

Зависимости времени выделения темного пятна свинца (τ_{выд}) на цинке от длительности пассивации (τ_{пас}), представленные на рис. 5б, свидетельствуют, что при увеличении τ_{пас} до 420 с, а также концентрации Na³VO⁴ и температуры раствора пассивации защитная способность пассивных пленок улучшается для покрытий, полученных из аммиакатно-хлоридного электролита. В случае пассивации цинковых покрытий, полу-

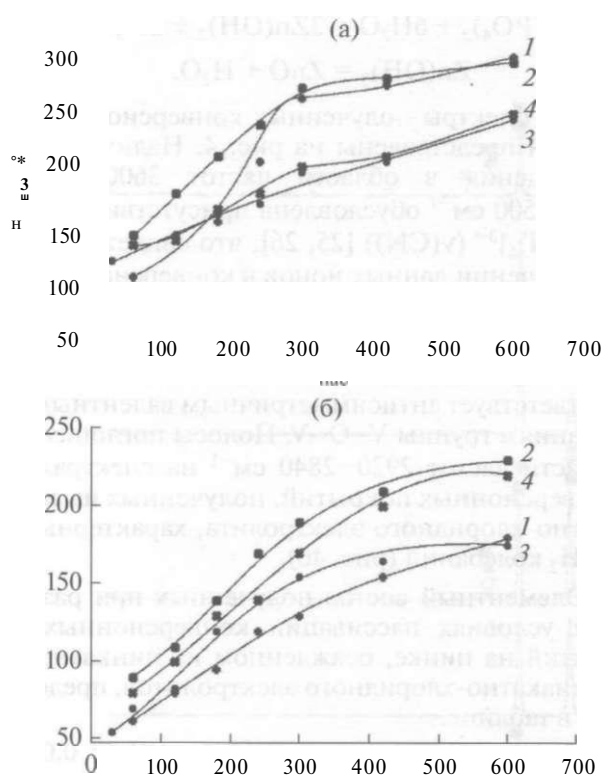


Рис 5. Защитные свойства конверсионных покрытий на цинке, полученных из (а) щелочного и (б) аммиакатно-хлоридного электролитов и обработкой в растворе при концентрации Na^3VO_4 0.03 (1, 2) и 0.045 моль/дм³ (3, 4). Температура раствора 20°C (1, 3) и 40°C (2, 4).

ценных из щелочного электролита, аналогичная зависимость наблюдается для времени пассивации 60–180 с (рис. 5а), однако защитные свойства полученных в течение 240–600 с конверсионных покрытий лучше при пассивации в растворе с со-

держанием 0.03 моль/дм³ Na^3VO_4 как при температуре пассивации 20°C (кривая 7), так и 40°C (кривая 2). При времени пассивации 400–600 с увеличение температуры раствора практически не увеличивает защитные свойства КП (кривые 2 и 3, 4, рис. 5а).

Наилучшей защитной способностью согласно результатам испытаний методом капли ($t_{\text{ВЫД}} = 130\text{--}280$ с) обладают конверсионные покрытия, полученные обработкой в 0.03 М растворе Na^3VO_4 при 20°C в течение 60–600 с цинкового покрытия, осажденного из цинкатного щелочного электролита. КП, полученные на осажденном из щелочного электролита цинке, отличаются более высоким содержанием ванадия (2.2–3.9 мас. %) по сравнению с КП, полученными на осажденном из аммиакатно-хлоридного электролита цинке (1.9–2.8 мас. % ванадия), что существенно повышает их защитную способность.

На рис. 6 приведены тафелевские поляризационные кривые в 3% растворе NaCl для образцов с цинковыми и пассивированными цинковыми покрытиями. Цинковое покрытие из аммиакатно-хлоридного электролита характеризуется более высокой коррозионной стойкостью, его ток коррозии составляет 23.4 против 33.1 мкА/см² для цинка, осажденного из щелочного электролита.

С увеличением времени обработки в растворе пассивации и концентрации в нем ванадата натрия бестоковый потенциал образцов с пассивированными покрытиями смещается в электроположительную сторону на 40–150 (аммиакатно-хлоридный электролит) или 50–100 мВ (щелочной электролит) по сравнению с потенциалом цинкового покрытия. Сдвиг потенциала в область более положительных значений свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости

Элементный состав конверсионных покрытий на основе ванадия по данным СЭМ

Условия получения конверсионного покрытия	Элементный состав (мас. %) *			
	О	Р	V	Fe
Цинкатный электролит				
0.03 М Na^3VO_4 , 20°C	2.4	1.6	2.2	3.2
0.03 М Na^3VO_4 40°C	2.4	1.7	2.2	2.7
0.045 М Na^3VO_4 20°C	1.2	1.7	3.2	4.2
0.045 М Na^3VO_4 40°C	1.2	1.9	3.9	4.1
Аммиакатно-хлоридный электролит				
0.03 М Na^3VO_4 20°C	1.7	1.3	1.9	2.1
0.03 М Na^3VO_4 40°C	1.8	1.4	2.2	2.9
0.045 М Na^3VO_4 20°C	1.4	1.7	2.3	2.2
0.045 М Na^3VO_4 40°C	1.6	2.1	2.8	4.4

* Остальное цинк. Время получения конверсионного покрытия 2 мин.

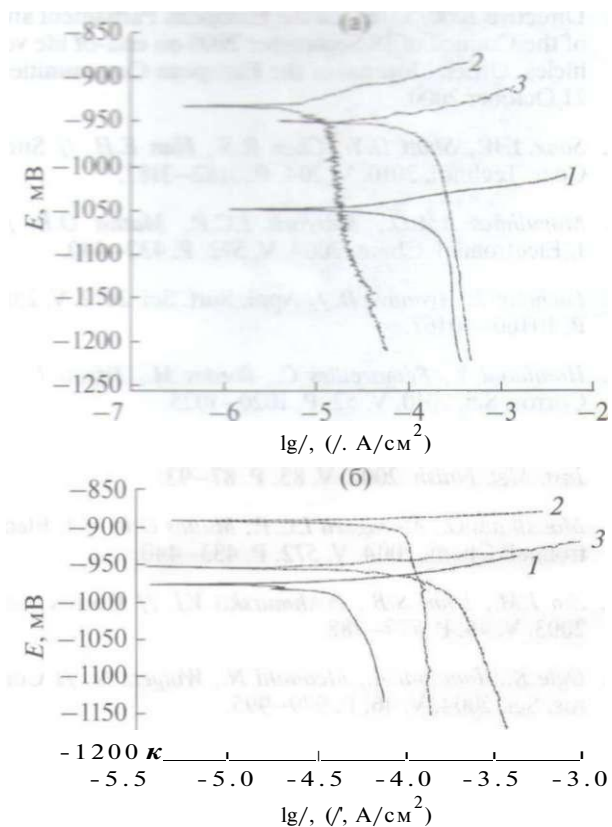


Рис. 6. Влияние концентрации Na_3VO_4 в растворе пассивации 0.03 (2) и 0.045 моль/дм³ (3), на коррозионное поведение цинкового (1) и полученных конверсионных покрытий на цинке, осажденного из (а) щелочного и (б) аммиакатно-хлоридного электролитов в 3% растворе NaCl. Время посева 120 с, температура раствора пассивации 40°C.

конверсионного покрытия на основе ванадия по сравнению с цинковым покрытием.

Исходя из зависимостей токов коррозии образцов с пассивированными цинковыми покрытиями от длительности процесса пассивации (рис. 7), коррозионная стойкость КП значительно повышается с увеличением времени пассивации от 60 до 300 с, концентрации Na_3VO_4 в растворе и температуры обработки. Так, например, после пассивации цинковых покрытий, полученных из щелочного электролита, в 0.045 М растворе Na_3VO_4 при температуре 40°C и продолжительности 60 с ток коррозии составляет 17.5 мкА/см², а при времени обработки 300 с — 5 мкА/см². Пассивированные при тех же условиях цинковые покрытия, полученные из аммиакатно-хлоридного электролита, характеризуются током коррозии 6.9 мкА/см² для времени пассивации 60 с, а при времени пассивации 300 с ток коррозии цинка равен 4 мкА/см². Дальнейшее увеличение времени пассивации с 300 до 600 с практически не из-

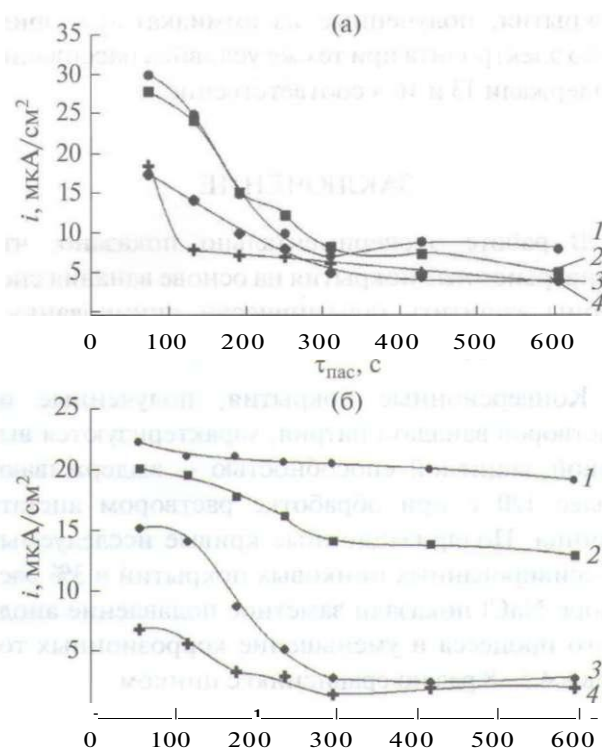


Рис. 7. Временные зависимости тока коррозии пассивированных цинковых покрытий, полученных из (а) щелочного и (б) аммиакатно-хлоридного электролитов в 3% растворе NaCl. Пассивация в растворе при концентрации Na_3VO_4 0.03 (1, 2) и 0.045 моль/дм³ (3, 4). Температура раствора 20 (1,3) и 40°C (2, 4).

меняет коррозионную стойкость пассивированных цинковых покрытий.

Для покрытий, полученных из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования, увеличение температуры пассивации от 20 до 40°C вызывает более заметное повышение коррозионной стойкости пассивированных цинковых покрытий (рис. 7), чем повышение концентрации ванадата натрия.

Уменьшение токов коррозии пассивированных цинковых покрытий с увеличением времени пассивации цинка, концентрации ванадата натрия и температуры раствора пассивации связано с увеличением содержания ванадия в КП, а также, толщины конверсионных покрытий, что затрудняет диффузию кислорода к поверхности металла.

Ресурсные испытания в камере солевого тумана показали, что образцы цинкового покрытия, полученные из щелочного электролита цинкования и пассивированные в растворе 0.03 М Na_3VO_4 при 20°C в течение 240 с, выдерживают 15 ч до появления первых очагов белой коррозии цинка, а при пассивации в растворе 0.045 М \ в тех же условиях — 19.5 ч. В то время как цинковые

покрытия, полученные из аммиакатно-хлоридного электролита при тех же условиях пассивации выдержали 13 и 16 ч соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально показано, что конверсионные покрытия на основе ванадия способны защитить гальванически оцинкованную сталь от коррозии.

Конверсионные покрытия, полученные из растворов ванадата натрия, характеризуются высокой защитной способностью — выдерживают более 120 с при обработке раствором ацетата свинца. Поляризационные кривые исследуемых пассивированных цинковых покрытий в 3% растворе NaCl показали заметное подавление анодного процесса и уменьшение коррозионных токов в 4.5–8 раз по сравнению с цинком.

Механизм защиты полученных конверсионных покрытий может быть связан с образованием соединений ванадия различной валентности, а также ортофосфата, метаванадата и оксида цинка. Из данных, полученных с помощью ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа, следует, что конверсионные покрытия на основе ванадия на электролитически осажденном цинке представляют собой сложные системы, состоящие из нескольких соединений, включая соединения ванадия(IV) и (V), а также фосфорсодержащие соединения, которые имеют меньшую растворимость в 3% растворе NaCl по сравнению с металлическим цинком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rocco A.M., Nogueira T.M.C., Simao R.A., Lima W.C.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 179. P. 135-144.
2. *Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Simoes A.M.* // Prog. Org. Coat. 2005. V. 52. P. 339-350.
3. *Tencer M.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 8229-8234.
4. *Pirnata A., Meszaros L., Meszaros G., Lengyel B.* // Corros. Sci. 1993. V. 34. P. 1147-1155.
5. *Zeller R.L., Savinell R.F.* // Corros. Sci. 1986. V. 26. P. 389-399.
6. *Mertens S.F.L., Temmerman E.* // Corros. Sci. 2001. V. 43. P. 301-316.
7. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles, Official Journal of the European Communities, 21 October 2000.
8. *Song Y.W., Shan D.Y., Chen R.S., Han E.H.* // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 3182-3187.
9. *Magalhaes A.A.O., Margarit I.C.R., Mattos O.R.* // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 572. P. 433-440.
10. *Fachikov L., Ivanova D.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 10160-10167.
11. *Hamlaoui Y., Remazeilles C., Bordes M., Tifouti L.* // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 1020-1025.
12. *Bikinis V., Niaura G., Rezaite V., Demcenko I.* // Trans. Inst. Met. Finish. 2007. V. 85. P. 87-93.
13. *Magalhaes O., Margarit I.C.P., Mattos O.R.* // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 572. P. 433-440.
14. *Zin I.M., Lyon S.B., Pokhmurskii V.I.* // Corros. Sci. 2003. V. 45. P. 777-788.
15. *Ogle K., Tomandl A., Meddahi N., Wolpers M.* // Corros. Sci. 2004. V. 46. P. 979-995.
16. *Montemor M.F., Simoes A.M., Ferreira M.G.S., Breslin C.B.* // Progress in Organic Coatings. 2002. V. 44. P. 111-120.
17. *Magalhaes A.A.O., Margarit L.C.P., Mattos O.R.* // J. Electroanal. Chem. 2013. V. 57. P. 433-440.
18. *Veera Kaghavan B., Slavkov D., Prabhu S., Nicholson M.* // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 167. P. 41-51.
19. *Guan H., Buchheit R.G.* // Corrosion. 2004. V. 60. № 3. P. 285-296.
20. *Zou Z., Li N., Li D., Liu F.L.* // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 503-507.
21. *Wang P., Dong X., Schaefer W.* // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 943-949.
22. *Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М.* / М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 45-56.
23. *Henry M., Jolivet J.P., Livage J.* // Struct. Bond. 1992. V. 77. P. 153-206.
24. *Ralston K.D., Chrisanti S., Young T.L., Buchheit R.G.* // Journal of The Electrochemical Society. 2008. V. 155. № 7. P. 350-359.
25. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
26. *Бобровникова А.А., Черкасова Т.Г., Татарнинова Э.С.* // Химическая технология. 2010. № 3. С. 101–103.
27. *Sribharathy V., Rajendran S. J.* // Electrochem. Sci. Eng. 2012. V. 2. P. 121-131.
28. *Frederickson L., Hausen M.* // Analytical chemistry. 1963. V. 35. № 7. P. 818-827.