

УДК 621.793:620.197

**Г. Вейсага¹, В. Г. Матыс¹, В. А. Ашуйко¹,
Н. Е. Акулич¹, М. Джонсон-Недзелка²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Институт физической химии Польской Академии наук

**ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ НА ЦИНКЕ В ВАНАДАТНОМ РАСТВОРЕ
ПАССИВАЦИИ С ДОБАВКАМИ ИОНОВ Zn^{2+} и Fe^{2+}**

Цель работы – разработка не содержащего хрома раствора для пассивации гальванических цинковых покрытий. В состав базового раствора (БР) пассивации входил метаванадат аммония как основной компонент с добавлением гексацианоферрата (III) калия и фторид-ионов. Влияние добавок 1 мМ и 10 мМ ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} в БР пассивации на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий на гальваническом цинке исследовано методом капли, электрохимическим методом поляризационных кривых и испытаниями в камере солевого тумана весовым методом. Добавки ионов Fe^{2+} в БР пассивации увеличивают защитные свойства конверсионных пленок, что приводит к снижению скорости коррозии оцинкованной стали в камере солевого тумана примерно в 2 раза по сравнению с образцами, пассивированными в БР. Добавки ионов Zn^{2+} в БР пассивации уменьшают защитные свойства конверсионных покрытий согласно методу капли и электрохимическому методу, однако получаемый эффект статистически незначим. Скорость коррозии в камере солевого тумана гальванически оцинкованной стали, пассивированной в БР с добавками ионов Zn^{2+} , меньше, чем пассивированной в БР, причем добавка 1 мМ Zn^{2+} приводит к снижению скорости коррозии в большей степени, чем добавка 10 мМ Zn^{2+} .

Ключевые слова: цинк, метаванадат, пассивация, конверсионное покрытие.

**G. Veysaga¹, V. G. Matys¹, V. A. Ashuyko¹,
N. E. Akulich¹, M. Jönsson-Niedziółka²**

¹Belarusian State Technological University

²Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

**PROTECTION PROPERTIES OF CONVERSION COATINGS
PREPARED ON ZINC IN THE VANADATE PASSIVATION SOLUTION
WITH ADDITION OF Zn^{2+} - AND Fe^{2+} -IONS**

The purpose of the work is development of the chromium free solution for passivation of galvanized steels. The base solution (BS) for passivation composed of ammonium metavanadate as base component with addition of potassium ferricyanid (III) and fluoride-ions. Influence of addition of 1 mM and 10 mM Zn^{2+} - and Fe^{2+} -ions in the BS on protective properties of prepared conversion coatings on galvanized steel was studied by means of method of drop, electrochemical polarization method and salt spray tests in combination with weight loss measurements. Addition of Fe^{2+} -ions in the BS increases protective properties of prepared conversion coatings, which results in twofold decrease of corrosion rate of galvanized steel in salt spray chamber comparing with galvanized steel passivated in simple BS. Addition of Zn^{2+} -ions in the BS decreases protective properties of prepared conversion coatings according to method of drop and electrochemical method, but this effect is statistically insignificant. Corrosion rate in salt spray chamber of galvanized steel passivated in BS with addition Zn^{2+} -ions is less than for galvanized steel passivated in simple BS and 1 mM Zn^{2+} has larger effect than 10 mM Zn^{2+} .

Key words: zinc, metavanadate, passivation, conversion coating.

Введение. Гальванические цинковые покрытия широко используются для защиты углеродистой и низколегированной стали от коррозии. Коррозионная стойкость самих покрытий определяет длительность защиты покрываемых изделий от коррозионного разрушения. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий их подвергают пассивации. Операция пассивации является необходимой финишной операцией в технологии гальвани-

ческого цинкования. В результате ее на поверхности цинка формируются конверсионные покрытия, представляющие собой тонкие оксидно-солевые пленки, значительно повышающие коррозионную стойкость цинковых покрытий и придающие им декоративный вид. Традиционно для пассивации используют растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать наиболее коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия (ХКП),

преимущественно радужного цвета. Кроме того, покрытия, полученные из хроматных растворов, обладают свойством самозалечивания. Однако соединения шестивалентного хрома экологически чрезвычайно опасны, в связи с чем актуальными являются задачи поиска соединений альтернативных хроматам и разработки на их основе растворов бесхромовой пассивации цинковых покрытий.

Ванадатные конверсионные покрытия (ВКП) на цинке исследовались как альтернатива хроматным покрытиям для гальванически оцинкованной стали [1, 2]. Авторами патента [2] предложен сложный многокомпонентный раствор бесхромовой пассивации оцинкованной стали, содержащий в качестве ингибитора коррозии метаванадат аммония. В состав этого раствора должны входить также следующие компоненты: соединение, полученное конденсацией тетраалкоксисилана со сложным силаном, содержащим глицидильную группу в присутствии хелатирующего агента (уксусная, муравьиная или фосфористая кислота); двойной карбонат циркония и нитрат. Осаждение покрытия производится при pH 8–10.

Наиболее широко ВКП исследовались на алюминии и алюминиевых сплавах [3–11]. Формирование конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве AA2024 с ярко выраженными антикоррозионными свойствами проводилось из раствора метаванадата натрия NaVO_3 (10–100 мМ) с добавками гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0–3 мМ) и фторида натрия NaF (0–2 мМ) при pH ~ 2 (HNO_3) [3].

Гексацианоферрат калия используется в растворах получения ХКП на алюминии, он выполняет роль катализатора для процесса восстановления Cr (VI) до Cr (III) и окисления Al до Al (III) [4]. Для получения ВКП на алюминии эта добавка играет также важную роль. В отсутствие гексацианоферрата калия в растворе значительно снижается коррозионная устойчивость [3] и толщина [4] получаемого на поверхности алюминия ВКП. Считается [4], что роль гексацианоферрата при формировании ВКП заключается в активизации превращения Al до Al (III).

Добавки фторид-ионов в хроматные и ванадатные растворы пассивации алюминия служат для активации поверхности благодаря растворению тонкой оксидной пленки, причем для получения ХКП фторид-ионы играют более важную роль, чем ионы гексацианоферрата, а для получения ВКП более важно присутствие ионов гексацианоферрата [3].

Механизм ингибирующего действия ванадатов также достаточно подробно изучался для алюминия и его сплавов [5–11]. Ингибиру-

ющее действие ванадатов на коррозию алюминия и его сплавов заключается в замедлении катодной реакции восстановления кислорода [5]. Исследования различных ионных форм ванадат-ионов в растворе пассивации методом ЯМР в сочетании с изучением коррозионной стойкости получаемых ВКП позволило установить, что ингибирующее действие проявляется при pH больше 3–6, когда в растворе присутствуют монованадаты ($\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{VO}(\text{OH})_3$), пированадат-ионы $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ и полиметаванадат-ионы ($\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$). Ингибирующее действие ванадатов не проявляется при pH меньше 2, когда в растворе формируются полимерные формы декаванадат-ионов ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}\text{OH}^{5-}$ и т. д.) [8, 9]. Ингибирующее действие ванадатов связывается с их структурой [6, 9, 11]: так все декаванадат-ионы характеризуются октаэдрической координацией атомов ванадия и не обладают ингибирующим действием, а обладающие ингибирующим действием частицы имеют тетраэдрическую координацию атомов ванадия. Показано, что ванадаты с тетраэдрической координацией ингибируют способность интерметаллических частиц на поверхности сплава Al 2024 поддерживать катодную реакцию в процессе электрохимической коррозии в растворе NaCl. В составе ВКП на алюминии и его сплаве AA2024 обнаружено наличие на поверхности полимерных соединений ванадия со степенями окисления +5 и +4 [6]. Изучение ВКП на сплаве AA2024 методом спектроскопии-микроскопии комбинационного рассеяния показало, что на поверхности фазы интерметаллида, обогащенной медью, преимущественно формируются поливанадатные комплексы, а на поверхности основной матрицы оксида алюминия образуются монованадатные адсорбированные частицы [10]. Причем поливанадатные комплексы вероятнее всего образуются не на меди, а на оксиде меди Cu_2O .

Механизм ингибирующего действия ванадатов на коррозию цинка еще недостаточно выяснен и в целом работ, связанных с тематикой пассивации цинка в растворах ванадатов, было обнаружено немного [1, 12, 13]. В работе [13] отмечается, что ванадаты замедляют как катодную реакцию восстановления кислорода, так и анодную реакцию растворения Zn в 0,1 М NaCl. При длительной выдержке Zn в растворе NaCl в присутствии NaVO_3 на поверхности возможно образование адсорбированных поливанадатов, а при недлительной выдержке – возможно, происходит стабилизация пассивационных пленок состава $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, формируемых на поверхности Zn в водном растворе NaCl [13]. Исследования ВКП на поверхности Zn методом РФЭС указывают на содержание в их

составе оксидов V_2O_5 , VO_2 или их гидратов $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и $VO(OH)_2$ [1, 12].

В данной работе проведено получение ВКП на гальваническом цинке из растворов на основе метаванадата аммония с добавлением гексацианоферрата (III) калия и фторида натрия. Согласно литературным данным содержание ванадата в растворах получения ВКП на алюминии и его сплавах, а также на цинке варьировалось в широких пределах от 2,5 мМ [13] до 200 мМ [1, 12] в расчете на ванадий. Содержание гексацианоферрата (III) калия также варьировалось достаточно широко от 3 мМ [3, 4] до 40 мМ [1]. В данной работе в качестве базового раствора (БР) был выбран раствор с содержанием NH_4VO_3 – 30 мМ, $K_3[Fe(CN)_6]$ – 8 мМ и NaF – 13 мМ.

Одним из способов повышения защитных свойств получаемых конверсионных покрытий может являться введение в раствор добавок ионов переходных металлов [14].

Целью работы было изучение влияния добавок ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} в базовый ванадатный раствор пассивации на коррозионную устойчивость ВКП на оцинкованной стали.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовалась углеродистая сталь марки 08 кп. Образцы стали представляли собой приблизительно квадратные пластинки размером 2×2 см и толщиной 0,8 мм. Для исследований в камере солевого тумана использовались образцы прямоугольной формы размером примерно 2×4 см. Поверхность образцов перед осаждением цинковых покрытий зачищалась последовательно мелкозернистой наждачной бумагой Р240, Р600 и Р1500. Затем образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности стали погружением на 0,5–1 мин в раствор H_2SO_4 (90 г/л).

Гальванические цинковые покрытия толщиной 9 мкм были получены из слабокислого (рН 5,2–5,9) аммиачного электролита цинкования с использованием процесса ЛГ-50 [15]. Электролит имеет состав: $ZnCl_2$ – 80 г/дм³; NH_4Cl – 205 г/дм³; «ЛГ-50 А» – 40 мл/дм³; «ЛГ-50 Б» – 0,85 г/дм³. Осаждение цинка проводилось при плотности катодного тока 2 А/дм².

После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO_3 (25 г/л) на 10–20 с. Сразу же после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывались ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем опо-

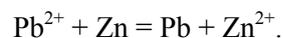
ласкивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 с.

Получение ВКП проводилось при комнатной температуре погружением образцов в раствор пассивации. Время выдержки составляло 4 и 6 мин. В базовый раствор пассивации вводились добавки ионов Zn^{2+} или Fe^{2+} в концентрациях 1 или 10 мМ путем растворения необходимого количества $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Кислотность всех растворов пассивации доводилась до рН 3 с помощью концентрированного раствора H_3PO_4 . Для приготовления всех растворов использовались реактивы марки «хч» или «чда».

Морфология покрытий, полученных в БР, определялась с использованием сканирующего электронного микроскопа Nova NanoSEM 450 (FEI, Netherlands). Элементный состав покрытий определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием рентгеновского детектора EDAX в составе сканирующего электронного микроскопа.

Коррозионная устойчивость полученных ВКП на гальванически оцинкованной стали исследовалась методом капли, электрохимическим методом поляризационных кривых и весовым методом после испытаний в камере солевого тумана. Исследование коррозионной устойчивости проводилось не ранее чем через сутки после получения ВКП.

Испытания защитных свойств ВКП методом капли осуществлялись с применением раствора уксуснокислого свинца с концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302-88). Капля раствора помещалась на поверхность образца и отмечалось время до появления сплошного темного пятна в результате диффузии ионов свинца через ВКП к поверхности цинка и протекания реакции контактного выделения свинца:



Время появления сплошного темного пятна характеризует, таким образом, пористость ВКП. Чем больше это время, тем меньше пористость полученного покрытия.

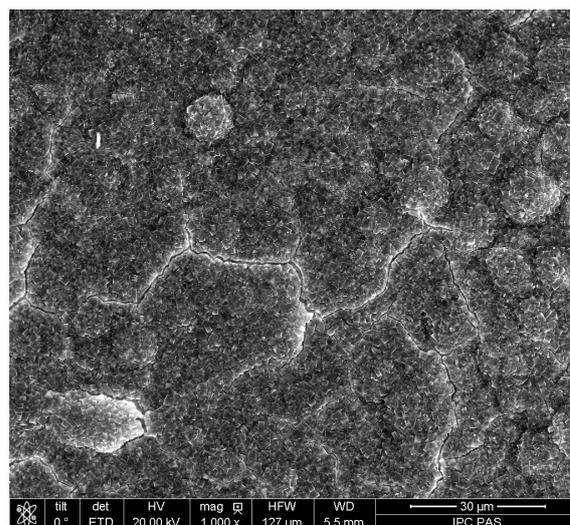
Электрохимическим методом поляризационных кривых определялись потенциалы и токи коррозии образцов в растворе 3% (мас.) $NaCl$. Поляризационные кривые были получены в трехэлектродной ячейке. Вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (нхсэ). Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~5 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1 мВ/с до потенциала ~(-1,3) В (нхсэ).

Далее направление развертки изменялось и электрод поляризовался в анодную область до достижения анодной плотности тока $\sim 0,1 \text{ mA/cm}^2$, после чего направление развертки потенциала снова изменялось. Таким образом, регистрировались 2 цикла поляризационных кривых в диапазоне потенциалов приблизительно от $-1,3$ до $-0,9 \text{ В}$ (нхсэ). Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO M, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000».

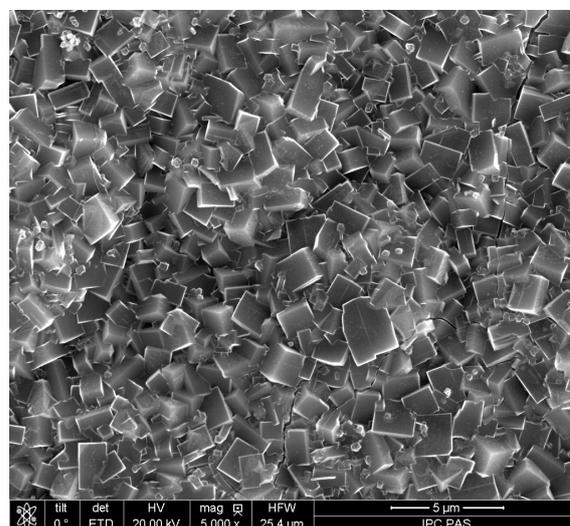
Коррозионная стойкость весовым методом определялась с использованием камеры солевого тумана ASCOTT S120iS. Время выдержки образцов в камере составляло 7 ч при температуре 35°C и непрерывном распылении 5% раствора NaCl со скоростью 5 мл/мин. Объем камеры составляет 120 л. Перед испытаниями в камере солевого тумана образцы взвешивались на аналитических весах Ohaus PA213C с точностью до 0,001 г. После испытаний образцы выдерживались в течение 2 ч, затем промывались проточной водопроводной водой и рыхлые продукты коррозии удалялись механически протиркой поверхности образцов ветошью. Далее образцы ополаскивались дистиллированной водой и сушились на воздухе в течение ночи (~ 12 ч). Затем проводилось взвешивание образцов. Удаление продуктов коррозии цинка осуществлялось химическим методом путем травления образцов в растворе персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 100 г/дм^3 при комнатной температуре (ГОСТ 9.907-2007). Для более точного определения потери массы образцов проводились три последовательных травления в течение 2 мин. После каждого травления образцы промывались в проточной воде ~ 2 мин, ополаскивались в дистиллированной воде, сушились 4 ч на воздухе и взвешивались.

Микрофотографии конверсионных покрытий, полученных в БР, представлены на рис. 1. На фотографии низкого разрешения (рис. 1, а) видны трещины на поверхности покрытия. Размеры областей между трещинами порядка 30 мкм. На фотографиях высокого разрешения (рис. 1, б, в) видно, что покрытие состоит преимущественно из кристалликов приблизительно кубической формы размером 1–3 мкм, между которыми имеются более мелкие кристаллики размером меньше 0,5 мкм. Последние могут являться зародышами более крупных кристалликов кубической формы.

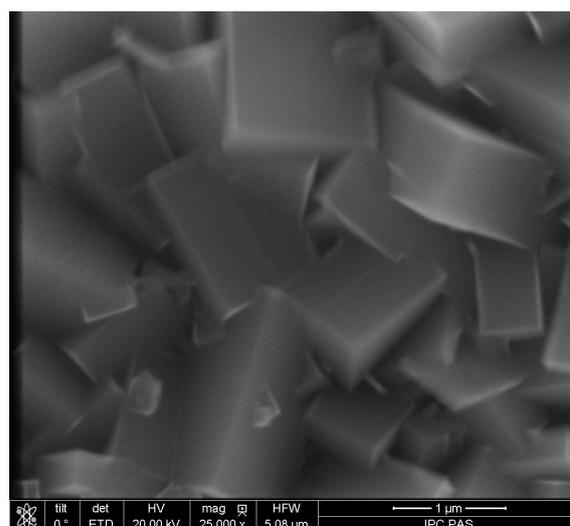
Элементный состав поверхности для фотографии высокого разрешения (рис. 1, в) представлен в табл. 1. На поверхности, кроме Zn, отмечается большое количество углерода и азота, порядка несколько атомных % железа и калия и следы ванадия.



а



б



в

Рис. 1. Микрофотографии конверсионных покрытий, полученных в БР, с увеличением 1000 (а), 5000 (б) и 25000 (в) раз

Ванадий, видимо, присутствует в виде адсорбированных соединений среди данных кристалликов. Кристаллики кубической формы, вероятнее всего, представляют собой соли гексацианоферрата аниона.

В системе ионы цинка – ионы гексацианоферрата (II) чаще всего отмечалось образование следующих нерастворимых соединений [16–18]: $Zn_2[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (II) цинка и $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ смешанный гексацианоферрат (II) цинка-калия. Поскольку в составе покрытия отмечалось значительное количество калия, то возможно, что кристаллики кубической формы представляют собой соединение $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Детальное изучение структуры этого соединения [19] показало, что оно имеет ромбическую симметрию и относится к пространственной группе $R3c$ с параметрами кристаллической решетки $a = 12,96 \text{ \AA}$, $\alpha = 57,83^\circ$ и $Z = 2$. Образование нерастворимых гексацианоферратов (II) из гексацианоферрата (III) калия в процессе формирования конверсионного покрытия можно представить следующими реакциями:

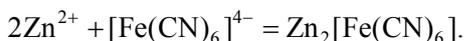
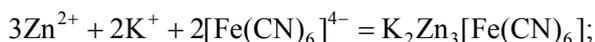
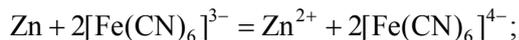


Таблица 1
Элементный состав конверсионных покрытий, полученных в БР

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
C	8,95	29,28
N	6,90	19,36
K	1,07	1,07
V	0,08	0,06
Fe	3,48	2,45
Zn	79,52	47,78

Усредненные по двум параллельным опытам результаты определения времени до появления сплошного черного пятна (τ) методом капли представлены на рис. 2 для ВКП, полученных в исследуемых растворах при времени пассивации 4 и 6 мин. Среднеквадратичное отклонение измеренных значений времени, усредненное по всем параллельным опытам, составило 8 с, что соответствует относительной случайной погрешности в 11–23%. Большие значения погрешности указывают на плохую воспроизводимость получения ВКП и, возможно, на неравномерность получаемого ВКП по поверхности цинка.

Время до появления сплошного черного пятна характеризует пористость ВКП. Из рис. 2 можно видеть, что влияние добавок ионов Zn^{2+} ,

Fe^{2+} в базовый раствор пассивации, а также влияние времени пассивации на пористость ВКП неоднозначно. Возрастание времени пассивации с 4 до 6 мин в чистом БР и БР с добавкой 1 мМ Fe^{2+} приводит к значительному возрастанию пористости, тогда как в БР с добавкой 1 мМ Zn^{2+} и с добавкой 10 мМ Fe^{2+} , напротив, пористость незначительно уменьшается, что проявляется в увеличении времени появления сплошного черного пятна. Очевидно, что случайные погрешности определения данного параметра защитной способности ВКП в методе капли достаточно высоки.

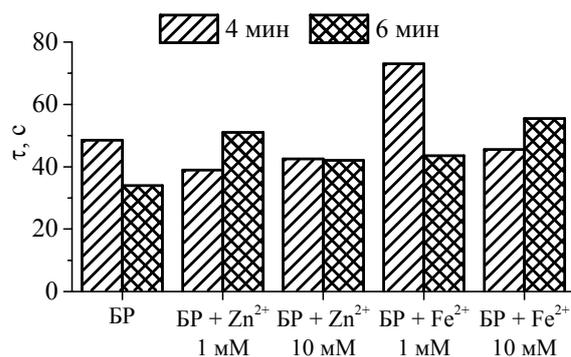


Рис. 2. Время до появления сплошного черного пятна в методе капли для исследованных растворов

Для оценки усредненного эффекта времени пассивации, а также добавок ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} в БР на время появления сплошного черного пятна было проведено построение линейной регрессионной модели. Линейное уравнение регрессии имеет вид

$$\tau = 59,3 - 0,599C_{Zn^{2+}} + 0,349C_{Fe^{2+}} - 2,25t_{\text{пас}}, \quad (1)$$

где τ – время до появления сплошного черного пятна, с; $C_{Zn^{2+}}$, $C_{Fe^{2+}}$ – концентрации ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} соответственно, ммоль/дм³; $t_{\text{пас}}$ – время пассивации, мин. По коэффициентам уравнения можно оценить усредненный эффект факторов на параметр защитной способности ВКП. Так, добавки ионов Zn^{2+} уменьшают защитную способность ВКП, а добавки ионов Fe^{2+} , напротив, увеличивают защитную способность. Увеличение времени пассивации уменьшает параметр защитной способности.

Эффекты изученных факторов на параметр защитной способности в методе капли оказались невелики. Для оценки значимости эффектов факторов были рассчитаны допустимые уровни значимости, учитывающие усредненную дисперсию определения параметра защитной способности. Обычно допустимый уровень значимости для фактора должен быть 0,1 или ниже, чтобы считать эффект фактора значимым.

Статистический анализ (табл. 2) показывает, что допустимый уровень значимости ($\alpha_{\text{доп}}$) для эффектов факторов значительно больше 0,1. Значит, влияние добавок ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} в БР и влияние времени пассивации на защитную способность ВКП, определенную методом капли, статистически незначимо. Такой результат связан с большим разбросом полученных экспериментальных данных, что в свою очередь может определяться высокой степенью неравномерности по пористости получаемого ВКП из ванадатных растворов.

Таблица 2
Эффекты факторов и допустимые уровни значимости (α) для параметра защитной способности методом капли

Фактор, ед. изм.	Эффект фактора	α
$C_{\text{Zn}^{2+}}$, мМ	-0,599	0,39
$C_{\text{Fe}^{2+}}$, мМ	+0,349	0,61
$t_{\text{пас}}$, мин	-2,25	0,39

На рис. 3 представлены результаты определения весового показателя коррозии образцов с ВКП, полученными в разных растворах пассивации весовым методом после испытаний в камере солевого тумана. Время пассивации составляло 4 мин. Для каждого раствора пассивации использовалось по 2 образца и бралось среднее значение показателя коррозии. Усредненное по всем образцам среднеквадратичное отклонение весового показателя коррозии составило $0,046 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, что соответствует относительной случайной погрешности в 6–15%. Это примерно в 2 раза меньше, чем в методе капли.

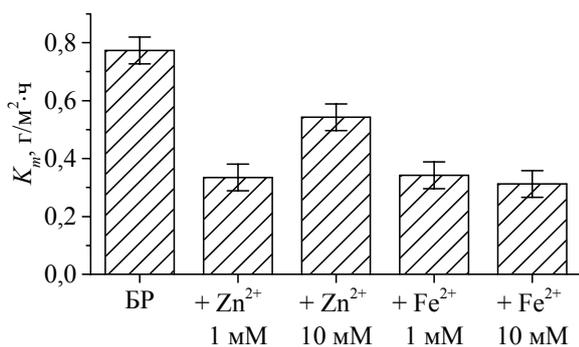
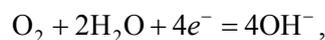


Рис. 3. Весовой показатель коррозии после испытаний в камере солевого тумана

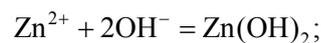
Полученные результаты достаточно четко указывают на снижение весового показателя коррозии для образцов с ВКП, полученным в растворах с добавками ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} . Причем добавка 1 мМ Zn^{2+} уменьшает скорость коррозии в большей степени, чем добавка

10 мМ Zn^{2+} . Добавки ионов Fe^{2+} с концентрациями 1 и 10 мМ в одинаковой степени снижают скорость коррозии примерно в 2 раза.

Положительный эффект добавок ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} в БР пассивации на защитные свойства получаемых ВКП может быть связан с формированием нерастворимых соединений этих ионов с ванадат-ионами или фосфат-ионами. Так, в ВКП на цинке отмечено присутствие метаванадата цинка, $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$ и ортофосфата цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, способствующих защитным свойствам покрытия [20]. Повышение защитных свойств может быть обусловлено как блокирующим эффектом нерастворимых соединений Zn и Fe (II), так и самозалечивающим эффектом, аналогичным действию ионов Mg^{2+} [21]. На катодных участках поверхности, где происходит при коррозии восстановление кислорода

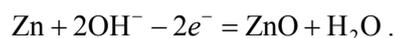


образуются зоны с повышенным содержанием гидроксид-ионов OH^- . Ионы Zn^{2+} или Fe^{2+} осаждают гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в этих зонах



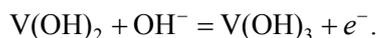
и блокируют доступ кислорода к катодным участкам поверхности, тем самым снижая скорость коррозии. Кроме того, эти гидроксиды снижают локальные значения pH в зонах катодных участков поверхности, препятствуя растворению оксида цинка и способствуя сохранению натурального барьерного защитного слоя оксида цинка [21].

Поляризационные кривые исследованных электродов в 3%-ном NaCl представлены на рис. 4. Можно отметить на анодных ветвях кривых нечетко выраженный максимум тока при потенциалах около $-1,25 \text{ В}$ (отн. нас. хсэ), который можно приписать реакции образования оксида цинка [22] на восстановленной поверхности цинка после катодной поляризации до $-1,3 \text{ В}$:



Также на анодной ветви поляризационных кривых можно выделить иногда достаточно четкие (рис. 4, б) максимумы тока в области потенциалов от $-1,1$ до $-1,0 \text{ В}$, которые можно связать с процессом окисления соединений ванадия, предварительно восстановленных при катодной поляризации, чему соответствует широкий максимум катодного тока при потенциалах, меньших $-1,15 \text{ В}$. Согласно литературным данным при таких потенциалах возможны

процессы с участием соединений V(II) и V(III) [23]:



Следует отметить, что катодный и анодный максимумы тока не всегда коррелируют между собой. Так, после пассивации в БР с добавкой 0,01 М Fe²⁺ (рис. 4, а) широкий катодный максимум тока не сопровождается анодным максимумом. Вместо этого наблюдается задержка роста анодного тока окисления цинка примерно на 100 мВ. При этом резкий рост анодного тока характерен для пробоя пассивной пленки за счет образования питтингов. Таким образом, в данном растворе пассивации возможно получение пассивационной пленки с хорошими защитными свойствами.

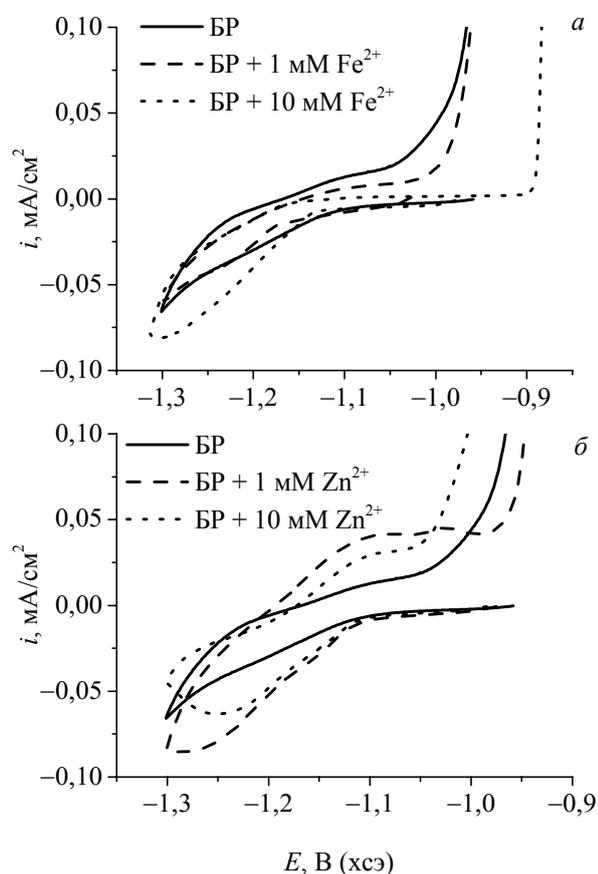


Рис. 4. Поляризационные кривые в 3%-ном NaCl оцинкованной стали после пассивации в базовом ванадатном растворе (БР) с добавками ионов Fe²⁺ (а) и Zn²⁺ (б); время пассивации 6 мин; 1 мВ/с

В табл. 3 представлены значения стационарных потенциалов ($E_{ст}$) и потенциалов при анодной плотности тока растворения цинка 0,1 мА/см², полученные из поляризационных кривых для исследованных образцов в 3%-ном NaCl. Последний потенциал характеризует

потенциал начала растворения цинка (E_{Zn}) и может служить мерой ингибирования анодной реакции растворения цинка. Чем более положительные значения потенциалов, тем в большей степени подавляется анодная реакция растворения цинка и выше должна быть коррозионная устойчивость образца.

Таблица 3

Стационарные потенциалы ($E_{ст}$) и потенциалы растворения цинка (E_{Zn}) в 3%-ном NaCl

Раствор	$t_{пас}$, мин	$E_{ст}$, мВ	E_{Zn} , мВ
БР	4	-975	-
	6	-962	-967
БР + 0,001М Zn ²⁺	4	-984	-937
	6	-972	-950
БР + 0,01 М Zn ²⁺	4	-1000	-932
	6	-981	-996
БР + 0,001М Fe ²⁺	4	-958	-923
	6	-1001	-949
БР + 0,01 М Fe ²⁺	4	-958	-920
	6	-970	-886

Стационарные потенциалы исследованных образцов, полученные после 5 мин выдержки в 3%-ном NaCl, изменялись от -1000 до -960 мВ (табл. 3), что характерно для оцинкованной стали в 3%-ном растворе NaCl. Потенциалы начала растворения цинка варьировались в более широких пределах от -1000 мВ до -890 мВ.

Оценить эффект добавок ионов Zn²⁺ и Fe²⁺ на величину потенциалов достаточно сложно. В табл. 3 приведены средние значения потенциалов, полученные в двух параллельных опытах для каждого образца. Для оценки усредненного эффекта добавок ионов Zn²⁺ и Fe²⁺ в БР пассивации были построены линейные регрессионные уравнения и оценена статистическая значимость полученных эффектов. Линейное уравнение регрессии для стационарных потенциалов имеет вид

$$E_{ст} = -969 - 1,54C_{Zn^{2+}} + 1,02C_{Fe^{2+}} - 1,1t_{пас}, \quad (2)$$

а для значений потенциала начала растворения цинка –

$$E_{Zn} = -891 - 1,97C_{Zn^{2+}} + 4,36C_{Fe^{2+}} - 1,1t_{пас}. \quad (3)$$

Допустимые уровни значимости для эффектов факторов представлены в табл. 4.

Усредненный эффект добавок ионов Zn²⁺ на потенциалы отрицательный, т. е. введение ионов Zn²⁺ смещает потенциалы $E_{ст}$ и E_{Zn} в катодную область, однако статистическая значимость этого эффекта очень низкая (уровни значимости 0,44 и 0,33).

Таблица 4
Эффекты факторов (ЭФ) и допустимые уровни значимости (α) для потенциалов $E_{ст}$ и E_{Zn}

Фактор, ед. изм.	$E_{ст}$		E_{Zn}	
	ЭФ	α	ЭФ	α
$C_{Zn^{2+}}$, мМ	-1,54	0,44	-1,97	0,33
$C_{Fe^{2+}}$, мМ	1,02	0,60	4,36	0,05
$t_{пас}$, мин	-1,1	0,88	-11	0,18

Напротив, добавки ионов Fe^{2+} в БР пассивации приводят к смещению потенциалов в анодную область. Если влияние ионов Fe^{2+} на стационарный потенциал статистически незначимо, то влияние на потенциал растворения цинка – значимо. Из этого следует, что добавки ионов Fe^{2+} в БР пассивации приводят к получению пассивационной пленки с улучшенными пассивационными свойствами по сравнению с пленками, полученными в БР пассивации.

Литература

1. Zou Z., Li N., Li D., Liu H., Mu S. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, no. 2. P. 503–507.
2. Kaneko R., Matsuda T., Matsuzaki A., Oshima Y. Surface-treatment solution for zinc or zinc alloy coated steel sheet and method for manufacturing zinc or zinc alloy coated steel sheet: пат. 9187829B2 USA. JP, 2015. С. 11.
3. Guan H., Buchheit R. G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings // *Corrosion*. 2004. Vol. 60, no. 3. P. 284–296.
4. Wang P., Dong X., Schaefer D.W. Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films // *Corrosion Science*. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 52, no. 3. P. 943–949.
5. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, no. 12. P. 4032–4042.
6. Li J., Hurley B., Buchheit R. Inhibition Performance Study of Vanadate on AA2024-T3 at High Temperature by SEM, FIB, Raman and XPS // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, no. 6. P. C219–C227.
7. Shrestha B. R., Hu Q., Baimpos T., Kristiansen K., Israelachvili J. N., Valtiner M. Real-Time Monitoring of Aluminum Crevice Corrosion and Its Inhibition by Vanadates with Multiple Beam Interferometry in a Surface Forces Apparatus // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, no. 7. P. C327–C332.
8. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, no. 12. P. B533–B541.
9. Ralston K. D., Chrisanti S., Young T. L., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species // *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. Vol. 155, no. 7. P. C350–C359.
10. Hurley B. L., Qiu S., Buchheit R. G. Raman Spectroscopy Characterization of Aqueous Vanadate Species Interaction with Aluminum Alloy 2024-T3 Surfaces // *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, no. 5. P. C125–C131.
11. Ralston K. D., Young T. L., Buchheit R. G. Electrochemical Evaluation of Constituent Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3 Exposed to Aqueous Vanadate Inhibitors // *Journal of the Electrochemical Society*. 2009. Vol. 156, no. 4. P. C135–C146.
12. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces // *Rare Metals*. 2011. Vol. 30, no. 2. P. 146–149.
13. Hurley B. L., Ralston K. D., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. Vol. 161, no. 10. P. 471–475.
14. Thangam Y. Y., Kalanithi M., Anbarasi C. M. Inhibition of corrosion of carbon steel in a dam water by sodium molybdate - Zn^{2+} system // *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 2009. Vol. 34, no. 2. P. 49–60.

Заключение. Таким образом, результаты исследования защитных свойств пассивационных пленок, полученных в растворах пассивации на основе метаванадата аммония с добавками ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} с использованием трех независимых методов, позволяют сделать следующие выводы:

– добавки ионов Fe^{2+} в БР пассивации увеличивают защитные свойства пассивационных пленок, что приводит к снижению скорости коррозии оцинкованной стали в камере солевого тумана примерно в 2 раза по сравнению с образцами, пассивированными в БР;

– добавки ионов Zn^{2+} в БР пассивации уменьшают защитные свойства пассивационных пленок согласно методу капли и электрохимическому методу, однако получаемый эффект статистически незначим; кроме того, скорость коррозии в камере солевого тумана оцинкованной стали, пассивированной в БР с добавками ионов Zn^{2+} , оказалась меньше, чем пассивированной в БР, причем эффект оказался больше для добавки 1 мМ Zn^{2+} , чем 10 мМ.

15. Процесс слабокислого цинкования [Электронный ресурс] // ООО «Химсинтез». 2014. URL: <http://chimsn.ru/bleskoobrazovatelyi-dlya-galvanotekhniki/process-slabokislogo-cinkovaniya/> (дата обращения: 18.10.2017).
16. Bellomo A. Formation of Copper (Zinc (II), Silver (I) and Lead (II) Ferrocyanides // *Talanta*. 1970. Vol. 17, no. 11. P. 1109–1114.
17. Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E. Preparation, composition and structure of some nickel and zinc ferrocyanides: Experimental results // *Talanta*. 1989. Vol. 36, no. 7. P. 749–759.
18. Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E., Gravereau P. Zinc and nickel ferrocyanides: preparation, composition and structure // *Talanta*. 1984. Vol. 31, no. 12. P. 1133–1147.
19. Gravereau P., Garnier E., Antoine H. Les Hexaeyanoferrates Zeolithiques: Structure Cristalline de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ // *Acta Crystallographica*. 1979. Vol. B35, no. 12. P. 2843–2848.
20. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Vol. 53, no. 3. P. 503–510.
21. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M. S., Cole I. S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 69. P. 11–22.
22. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis , matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, no. 6. P. 1905–1914.
23. Liu B., Zheng S., Wang S., Zhang Y., Ortega A., Kim N. S., Han K., Du H. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 76. P. 262–269.

References

1. Zou Z., Li N., Li D., Liu H., Mu S. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, no. 2, pp. 503–507.
2. Kaneko R., Matsuda T., Matsuzaki A., Oshima Y. Surface-treatment solution for zinc or zinc alloy coated steel sheet and method for manufacturing zinc or zinc alloy coated steel sheet. Patent USA. JP no 9187829B2, 2015.
3. Guan H., Buchheit R. G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings. *Corrosion*. 2004, vol. 60, no. 3, pp. 284–296.
4. Wang P., Dong X., Schaefer D. W. Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films. *Corrosion Science*. 2010, vol. 52, no. 3, pp. 943–949.
5. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique. *Electrochimica Acta*. 2007, vol. 52, no. 12, pp. 4032–4042.
6. Li J., Hurley B., Buchheit R. Inhibition Performance Study of Vanadate on AA2024-T3 at High Temperature by SEM, FIB, Raman and XPS. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015, vol. 162, no. 6, pp. C219–C227.
7. Shrestha B. R., Hu Q., Baimpos T., Kristiansen K., Israelachvili J. N., Valtiner M. Real-Time Monitoring of Aluminum Crevice Corrosion and Its Inhibition by Vanadates with Multiple Beam Interferometry in a Surface Forces Apparatus. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015, vol. 162, no. 7, pp. C327–C332.
8. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *Journal of the Electrochemical Society*. 2006, vol. 153, no. 12, pp. B533–B541.
9. Ralston K. D., Chrisanti S., Young T. L., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species. *Journal of the Electrochemical Society*. 2008, vol. 155, no. 7, pp. C350–C359.
10. Hurley B. L., Qiu S., Buchheit R. G. Raman Spectroscopy Characterization of Aqueous Vanadate Species Interaction with Aluminum Alloy 2024-T3 Surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011, vol. 158, no. 5, pp. C125–C131.
11. Ralston K. D., Young T. L., Buchheit R. G. Electrochemical Evaluation of Constituent Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3 Exposed to Aqueous Vanadate Inhibitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2009, vol. 156, no. 4, pp. C135–C146.
12. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces. *Rare Metals*. 2011, vol. 30, no. 2, pp. 146–149.
13. Hurley B. L., Ralston K. D., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species. *Journal of the Electrochemical Society*. 2014, vol. 161, no. 10, pp. 471–475.

14. Thangam Y. Y., Kalanithi M., Anbarasi C. M. Inhibition of corrosion of carbon steel in a dam water by sodium molybdate - Zn^{2+} system. *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 2009, vol. 34, no. 2, pp. 49–60.
15. *Protsess slabokislogo tsinkovaniya. OOO "Himsintez"* [The process of low acid zinc plating. Ltd "Himsintez"]. Available at: <http://chimsn.ru/bleskoobrazovately-dlya-galvanotekhniki/process-slabokislogo-tsinkovaniya/> (accessed 18.10.2017).
16. Bellomo A. Formation of Copper (Zinc (II), Silver (I) and Lead (II) Ferrocyanides. *Talanta*. 1970, vol. 17, no. 11, pp. 1109–1114.
17. Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E. Preparation, composition and structure of some nickel and zinc ferrocyanides: Experimental results. *Talanta*. 1989, vol. 36, no. 7, pp. 749–759.
18. Loos-Neskovic C., Fedoroff M., Garnier E., Gravereau P. Zinc and nickel ferrocyanides: preparation, composition and structure. *Talanta*. 1984, vol. 31, no. 12, pp. 1133–1147.
19. Gravereau P., Garnier E., Antoine H. Les Hexaeyanoferrates Zeolithiques: Structure Cristalline de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. *Acta Crystallographica*. 1979, vol. B35, no. 12, pp. 2843–2848.
20. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017, vol. 53, no. 3, pp. 503–510.
21. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M. S., Cole I. S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects. *Corrosion Science*. 2013, vol. 69, pp. 11–22.
22. Flitt H. J., Schweinsberg D. P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions. *Corrosion Science*. 2010, vol. 52, no. 6, pp. 1905–1914.
19. Liu B., Zheng S., Wang S., Zhang Y., Ortega A., Kim N. S., Han K., Du H. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method. *Electrochimica Acta*. 2012, vol. 76, pp. 262–269.

Информация об авторах

Вейсага Ильянес Габриэла Тамия – магистрант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gabrielailyanes95@mail.ru

Матыс Владимир Генрихович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vmatys@belstu.by

Ашуйко Валерий Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiko@belstu.by

Акулич Надежда Евгеньевна – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru

Мартин Джонсон-Недзелка – доктор физики, профессор, Институт физической химии Польской Академии наук (44/52, ul. Kasprzaka, 01-224, Варшава, Республика Польша). E-mail: martinj@ichf.edu.pl

Information about the authors

Veysaga Ilyanes Gabriela Tamiya – Masters degree student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gabrielailyanes95@mail.ru

Matys Vladimir Genrikhovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatys@belstu.by

Ashuyko Valeriy Arcad'yevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiko@belstu.by

Akulich Nadezhda Evgen'yevna – PhD student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: akulitch.nadejda@yandex.ru

Martin Jönsson-Niedziółka – Dsc (Physics), Professor. Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences (44/52, Kasprzaka str., 01-224, Warsaw, Republic of Poland). E-mail: martinj@ichf.edu.pl

Поступила 03.11.2017