УДК 621.793:620.197

В. Г. Матыс, Н. П. Иванова, В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова Белорусский государственный технологический университет

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЦИНКЕ В МОЛИБДАТНО-ФОСФАТНОМ И МОЛИБДАТНО-ВАНАДАТНОМ РАСТВОРАХ

Цель работы – разработка не содержащего хром раствора для пассивации гальванических цинковых покрытий. Пассивация гальванических цинковых покрытий проводилась из растворов 0,1 М Na₂MoO₄ + 0,15 М Na₃PO₄ (NH₄VO₃). Влияние времени пассивации и ультразвуковой обработки в процессе пассивации на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий на гальваническом цинке исследовано методом капли и электрохимическим методом поляризационных кривых в 3%-ном растворе NaCl. Проведена статистическая обработка результатов исследования защитных свойств покрытий и определены допустимые уровни значимости для эффектов исследованных факторов. Замена фосфата на ванадат в растворе пассивации приводит к снижению блокирующих свойств получаемых конверсионных покрытий, согласно методу капли, ориентировочно в 10 раз, при этом плотности тока коррозии возрастают примерно в 2 раза. В фосфатсодержащем растворе увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин повышает блокирующие свойства покрытий приблизительно в 3 раза и снижает токи коррозии примерно в 2 раза. В ванадатсодержащем растворе увеличение времени пассивации незначительно снижает защитные свойства покрытий, повышая токи коррозии. Ультразвуковая обработка в процессе пассивации в среднем улучшает защитные свойства покрытий, однако эффект статистически незначим, допустимый уровень значимости – более 30%.

Ключевые слова: цинк, молибдат, ванадат, пассивация, конверсионное покрытие.

V. G. Matys, N. P. Ivanova, V. A. Ashuyko, L. N. Novikova Belarusian State Technological University

PROTECTION PROPERTIES OF CONVERSION COATINGS PREPARED ON ZINC IN THE MOLYBDATE-PHOSPHATE AND MOLYBDATE-VANADATE SOLUTIONS

The purpose of the work is development of the chromium free solution for passivation of galvanized steels. The base solution for passivation is $0.1 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 + 0.15 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$ (NH₄VO₃). Influence of treatment time, replacement of phosphate onto metavanadate in the base solution and ultrasound treatment during passivation on the protective properties of the conversion coatings on the galvanized steel were studied by means of drop method and electrochemical polarization method in the 3% NaCl. Statistical treatment of results of studying protective properties of coverings was carried out. Confidence levels for effects of investigated factors were defined. Replacement of the phosphate onto metavanadate reduces blocking properties of conversion coatings approximately 10 times according to drop method apparently corrosion current densities are increased for about 2 times. In the phosphate containing solution rising of passivation time from 1 to 3 min increases blocking properties of coverings up to 3 times and decreases corrosion current densities approximately 2 times. In the vanadate containing solution rising of the passivation time decreases protective properties of coverings by increasing corrosion current densities. Ultrasound treatment during passivation in average increases protective properties of coatings, but the effect is statistically insignificant, confidence level is more than 30%.

Key words: zinc, molybdate, vanadate, 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, которая является необходимой финишной операцией в технологии гальванического 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 коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия (ХКП).

Высокая коррозионная стойкость ХКП определяется его высокими блокирующими и ингибирующими свойствами [1-3]. Эти покрытия содержат в своем составе соединения Cr (III), в основном оксид Cr₂O₃, который, обладая низкой растворимостью в водной среде в широком диапазоне рН, определяет высокие блокирующие свойства покрытия. Наличие в ХКП соединений Cr (VI) – хроматов – обусловливает высокие ингибирующие свойства покрытия. Хромат-ионы во влажной среде способны мигрировать вдоль поверхности и восстанавливаться на активных катодных участках, формируя нерастворимые соединения Cr (III) и, таким образом, обеспечивая известное свойство «самозалечивания» ХКП. Соединения Cr (VI) в ХКП не образуют отдельных фаз и присутствуют в адсорбированном состоянии. Кроме того, в состав ХКП входит значительное количество воды, что обеспечивает подвижность хромат-ионов. После термообработки ХКП теряют защитные свойства вследствие потери воды. Согласно [3], в состав ХКП входит 25-30% соединений Cr (III), 15-20% воды, 7-12% соединений Cr (VI). Содержание цинка в ХКП – всего лишь 2,5-3,0%. Толщина желтых ХКП, как правило, варьирует от 0,1 до 0,6 мкм. Состав и защитные свойства ХКП сильно зависят от качества поверхности цинка и от условий осаждения покрытия: состава раствора, рН, времени и температуры осаждения.

Однако соединения шестивалентного хрома экологически чрезвычайно опасны, и в развитых странах введен запрет на содержание хроматов в продукции автомобилестроения и электроники, в связи с чем актуальными являются задачи поиска соединений, альтернативных хроматам, и разработки на их основе растворов бесхромовой пассивации цинковых покрытий. К настоящему времени для пассивации используют растворы на основе трехвалентного хрома. Однако при некоторых условиях возможно окисление трехвалентного хрома в шестивалентный, поэтому желательно иметь растворы, не содержащие вообще соединений хрома.

Альтернативой хроматам могут служить оксоанионы переходных металлов, в частности молибдаты. Молибден является ближайшим аналогом хрому в периодической системе элементов, поэтому не случайно в качестве альтернативы хроматам для пассивации гальванического цинка стали рассматривать молибдаты. Интенсивные исследования молибдатов в качестве основных компонентов растворов для пассивации гальванических цинковых покрытий проводились начиная с 80-х гг. прошлого века [4–18]. Однако молибдатные конверсионные покрытия (МКП) проявляли более слабые защитные свойства по сравнению с ХКП. Недостаточная коррозионная стойкость МКП по сравнению с ХКП связана как с низкими блокирующими свойствами компонентов МКП, так и с более низкими ингибирующими свойствами молибдатионов вследствие более слабых окислительных свойств в сравнении с хромат-ионами [1].

Состав МКП зависит от условий формирования, состояния поверхности цинка и имеет аморфную структуру так же, как и состав ХКП. Но в отличие от хрома, химия молибдена значительно более богатая и сложная. Молибден образует разнообразные полиоксосоединения как в растворе, так и в твердой фазе [19]. Исследования состава МКП методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали наличие в покрытии молибдена в степенях окисления +6 [9, 17, 18, 20–23], +5 [7, 18, 21, 22], +4 [9, 17, 20, 21, 23] и даже +2 [18, 22].

В растворе Мо (VI) существует в виде различных ионов в зависимости от рН среды и от общего содержания молибдат-ионов в растворе. С уменьшением рН и с увеличением общей концентрации молибдена в растворе происходит постепенный переход от мономолибдата МоО₄²⁻ к полимолибдатам. В литературе нет однозначного мнения по преобладающим формам молибдат-ионов в растворе. Так, согласно атласу электрохимических равновесий Пурбе [24, 25], преобладающими формами в слабокислой среде (4,5 < pH < 6) являются тримолибдатионы $Mo_3O_{11}^{4-}$, а в кислой среде (1,5 < pH < 4,5) гексамолибдат-ионы Мо₆О₂₁⁶⁻. Согласно справочнику Гмелина [26], наиболее надежно установлено существование как в твердой фазе, так и в растворе при общем содержании молибдена 0,1 М в слабокислой среде гептамолибдатионов Мо₇О₂₄⁶⁻, а в кислой среде большого полианиона $Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}^{8-}$.

Механизм образования МКП в кислой среде напоминает таковой для ХКП. Конверсионное покрытие образуется в результате параллельного протекания двух основных реакций. Первая реакция представляет собой растворение цинка под действием ионов водорода с образованием молекулярного водорода:

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2.$$

Вторая основная реакция представляет собой восстановление на катодных участках соединений Мо (VI) и образование соединений в более низких степенях окисления молибдена. Продукты восстановления Мо (VI) иногда не записывают, а процесс восстановления представляют схемой [17, 21]:

$$Mo (VI) \rightarrow Mo (V) \rightarrow Mo (IV).$$

Чаще всего предполагается, что восстановление идет до Мо (IV) и основным продуктом восстановления является гидратированный оксид MoO₂ [13, 17, 23], который также можно представить в форме MoO(OH)₂ [20]:

 $MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = MoO(OH)_2 + H_2O.$

При восстановлении до Мо (V) в кислой среде предполагают образование гидратированного оксида молибдена (V) [25]:

$$Mo_6O_{21}^{6-} + 12H^+ + 6e^- = 3Mo_2O_5 \cdot 2H_2O_5$$

Также предполагается образование молибдата цинка в составе МКП [23, 27]:

$$Zn^{2+} + H_2MoO_4 = ZnMoO_4 + 2H^+.$$

Изучение ближнего окружения атомов Мо в образцах черных МКП с использованием уникального метода анализа тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей [28] показало, что в покрытии присутствуют Мо (IV) в виде смешанного оксида цинка-молибдена состава Zn₂Mo₃O₈ и Mo (VI) в виде гептамолибдат-ионов Мо₇О₂₄⁶⁻. Содержание Мо (VI) в МКП составляет от 30 до 40% по отношению к общему содержанию Мо. Механизм образования МКП представляется следующим образом: растворение Zn под действием ионов H⁺ с образованием ионов Zn²⁺ и H₂; восстановление ионов Мо (VI) до соединений Мо (IV) на катодных участках поверхности; осаждение гидратированного смешанного оксида Zn-Mo (IV) вследствие локального подщелачивания среды у поверхности из-за выделения водорода с одновременным захватыванием в осадок гептамолибдат-ионов из раствора. Данный механизм выражают следующей реакцией:

$$14Zn^{2+} + 3Mo_7O_{24}^{6-} + 32H^+ + 42e^- =$$

= 7Zn_2Mo_3O_8 + 16H_2O.

Для повышения блокирующих свойств МКП необходимо, чтобы в его состав входили как можно менее растворимые соединения. Так, формирование МКП в присутствии фосфат-ионов приводит к образованию в покрытии нерастворимого фосфата цинка [17, 22, 27, 29, 30]:

$$3Zn^{2+} + 2H_2PO_4^- = Zn_3(PO_4)_2 + 4H^+$$
.

Техническим результатом исследований по получению молибдат-фосфатных конверсионных покрытий на цинке явилась разработка в начале 90-х гг. технологий пассивации гальванических цинковых покрытий Molyphos 66 и Molyphos 33 [6, 16, 18], отличающихся относительным содержанием в растворе Мо / Р 0,66 и 0,33 соответственно. Различные коррозионные тесты покрытий показали, что в циклических тестах, когда покрытие периодически высыхает, в том числе в натурных климатических испытаниях, коррозионная стойкость покрытий

под непрерывным воздействием влажной коррозионной среды, в том числе в испытаниях в камере соляного тумана (ASTM B117), покрытия Molyphos показали очень скромные результаты. В частности, время выдержки в камере соляного тумана (ASTM B117) составляет около 24 ч. Последний тест является стандартом де-факто для характеристики коррозионной стойкости финишных гальванических покрытий цинка и его сплавов в машиностроительной отрасли, и требования к коррозионной стойкости продукции определяются по результатам данного теста. В большинстве случаев время выдержки в камере соляного тумана должно быть около 100 ч и более. Видимо, по этой причине технологии Molyphos в настоящее время отсутствуют на рынке. Тем не менее исследования молибдат-фос-

Molyphos сравнима с желтыми ХКП. Однако в

непрерывных тестах, когда покрытие находится

фатных конверсионных покрытий на цинке продолжаются [20–23, 25, 27–39]. Так, в патенте [39] утверждается, что использование добавок фторида церия либо амино- или гидроксокарбоновых кислот в стандартном растворе Molyphos 66 приводит к получению покрытий, выдерживающих более 300 ч в камере соляного тумана. Также значительное повышение коррозионной стойкости покрытий достигается при добавлении в молибдатный раствор пассивации соединений кремния либо в форме силикатов [33, 36], либо в форме алкоксисилана [33].

Ванадаты известны своим ингибирующим действием на коррозию сталей и широко изучались в качестве пассиваторов для алюминия и его сплавов [40–50].

Ванадатные конверсионные покрытия на цинке исследовались как альтернатива хроматным покрытиям для гальванически оцинкованной стали [51-56]. Авторами патента [51] 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 глицидную группу в присутствии хелатирующего агента (уксусная, муравьиная или фосфористая кислота); двойной карбонат циркония и нитрат. Осаждение покрытия производится при pH = 8-10.

Механизм ингибирующего действия ванадатов на коррозию цинка еще недостаточно выяснен. В работе [52] отмечается, что ванадаты замедляют как катодную реакцию восстановления кислорода, так и анодную реакцию растворения Zn в 0,1 M NaCl. При длительной выдержке Zn в растворе NaCl в присутствии NaVO₃ на поверхности возможно образование адсорбированных поливанадатов, а при недлительной выдержке, вероятно, происходит стабилизация пассивационных пленок состава $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, формируемых на поверхности Zn в водном растворе NaCl. Исследования ВКП на поверхности Zn методом РФЭС указывают на содержание в их составе оксидов V₂O₅, VO₂ или их гидратов V₂O₅ · *n*H₂O и VO(OH)₂ [53, 56].

Целью работы было изучение зависимости защитных свойства конверсионных покрытий от замещения фосфат-ионов на ванадат-ионы в растворе пассивации Molyphos 66, а также от времени пассивации и наличия ультразвуковой обработки.

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. 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 0,5–1,0 мин в раствор H₂SO₄ (90 г/л).

Гальванические цинковые покрытия толщиной 9 мкм были получены из слабокислого (pH = 5,2-5,9) электролита цинкования состава: ZnCl₂ – 110 г/дм³; KCl – 10 г/дм³; H₃BO₃ – 30 г/дм³; AC-66A – 35 мл/дм³; AC-66B – 0,8 мл/дм³. Осаждение цинка проводилось при катодной плотности тока 2 А/дм².

После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO₃ (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 ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 с.

Получение конверсионного покрытия проводилось при комнатной температуре погружением образцов в раствор пассивации. Время выдержки составляло 1 и 3 мин. Использовались молибдат-фосфатный раствор пассивации состава 0,1 M Na₂MoO₄ + 0,15 M Na₃PO₄ (Mo-P) и молибдат-ванадатный раствор аналогичного состава 0,1 M Na₂MoO₄ + 0,15 M NH₄VO₃ (Mo-V). Кислотность растворов доводилась до pH = 3 с помощью концентрированного раствора H₂SO₄. Для изучения влияния сонохимической обработки (ультразвука) в процессе получения покрытий на их защитные свойства осаждение конверсионных покрытий производилось в ультразвуковой ванне УЗВ-3/100-ТН (Россия) объемом 2,8 л, работающей при частоте пьезокерамических преобразователей 22 кГц с номинальной мощностью генератора 100 Вт. Для приготовления всех растворов использовались реактивы марки «х.ч.» или «ч.д.а.».

Таким образом, при получении конверсионных покрытий варьировались три фактора: состав раствора, время пассивации и ультразвуковая обработка в процессе пассивации. Каждый из факторов изменялся на двух уровнях. Состав раствора – Мо-Р и Мо-V. Время пассивации – 1 и 3 мин. Ультразвуковая обработка – без ультразвука и с ультразвуком. Весь эксперимент в соответствии с теорией планирования эксперимента [57] представлял собой полный факторный эксперимент 2³. Матрица планирования эксперимента в кодированных значениях факторов представлена в табл. 1. Фактор x_t время пассивации: нижний уровень фактора (-1) соответствует 1 мин, верхний уровень (+1) -3 мин. Фактор x_{US} представляет собой ультразвуковую обработку: нижний уровень фактора без ультразвуковой обработки, верхний - с ультразвуковой обработкой. Последний фактор *x*_{PV} характеризует состав раствора: нижний уровень фактора соответствует раствору Мо-Р, верхний раствору Mo-V. Статистические оценки влияния рассматриваемых факторов на параметры защитной способности покрытий проводились по двум параллельным опытам.

> Таблица 1 Матрица планирования эксперимента

Номер	Факторы					
опыта	x_t	x_{US}	x_{PV}			
1	-1	-1	-1			
2	+1	-1	-1			
3	-1	+1	-1			
4	+1	+1	-1			
5	-1	-1	+1			
6	+1	-1	+1			
7	-1	+1	+1			
8	+1	+1	+1			

Коррозионная устойчивость полученных покрытий на гальванически оцинкованной стали исследовалась методом капли и электрохимическим методом поляризационных кривых. Исследование коррозионной устойчивости проводилось не ранее чем через сутки после получения покрытия.

Испытания защитных свойств 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 появления сплошного темного пятна в результате диффузии ионов свинца через конверсионное покрытие к поверхности цинка и протекания реакции контактного выделения свинца:

$$Pb^{2+} + Zn = Pb + Zn^{2+}$$

Время появления сплошного темного пятна характеризует, таким образом, пористость или барьерные свойства покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость и выше барьерные свойства полученного покрытия. Для каждого образца проводилось по пять параллельных определений.

Электрохимическим методом поляризационных кривых определялись потенциалы и токи коррозии образцов в растворе 3%-ного (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 (хсэ). Далее направление развертки изменялось и электрод поляризовался в анодную область до достижения анодной плотности тока ~0,1 мA/см², после чего направление развертки потенциала снова изменялось. Таким образом, регистрировалось два цикла поляризационных кривых в диапазоне потенциалов приблизительно от -1,3 до -0,9 В (хсэ). Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO М, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением ІРС2000.

Метод капли. Замена фосфата на ванадат в растворе пассивации приводит к катастрофическому снижению барьерных свойств покрытий, согласно методу капли. Так, среднее время появления сплошного черного пятна (τ) для покрытий, полученных в растворе Мо-V, оказалось более чем в 10 раз меньше, чем для покрытий, полученных из раствора Мо-Р (рис. 1). Видимо, образующиеся при пассивации соединения ванадия в покрытии не обеспечивают получения такой же сплошной нерастворимой пленки как фосфаты.

Как видно из рис. 1, ультразвуковая обработка в фосфатсодержащем растворе увеличивает защитные свойства покрытий, а в ванадатсодержащем растворе – в среднем уменьшает. Однако в обоих растворах эффект ультразвуковой обработки лежит в пределах погрешности

Труды БГТУ Серия 2 № 1 2019

опыта. Увеличение времени пассивации улучшает защитные свойства покрытий в обоих растворах, но в растворе Мо-Р этот эффект выражен сильнее, чем в растворе Мо-V. Увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин в растворе Мо-Р увеличивает т в среднем в 3 раза.



Рис. 1. Время появления сплошного черного пятна для покрытий, полученных в молибдат-фосфатных (*a*) и молибдат-ванадатных (б) растворах

Для оценки усредненных эффектов времени пассивации и ультразвуковой обработки на т было проведено построение линейной регрессионной модели. Модели строились отдельно для каждого раствора пассивации, поскольку значения т для разных растворов отличаются примерно на порядок.

Линейное уравнение регрессии в кодированных значениях факторов для покрытий, полученных из раствора Мо-Р, характеризует зависимость параметра т от времени пассивации и ультразвуковой обработки и имеет вид

$$\tau = 36,9 + 20,6x_t + 8,2x_{US}.$$
 (1)

По коэффициентам уравнения можно оценить усредненный эффект факторов на параметр защитной способности покрытия. Так, увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин увеличивает время τ в среднем на 20,6 с, а ультразвуковая обработка только на 8,2 с. Для оценки значимости эффектов факторов были рассчитаны допустимые уровни значимости (α), учитывающие усредненную дисперсию определения параметра защитной способности. Допустимый уровень значимости можно представить как вероятность того, что эффект фактора равен нулю или что фактор не влияет на параметр 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 время пассивации оказывает значимый эффект на защитную способность покрытий, полученных в растворе Мо-Р, тогда как значимость эффекта ультразвуковой обработки низкая.

Таблица 2

Эффекты факторов и допустимые уровни значимости (а) для параметра т в разных растворах

Dourson	Эффект фактора		α	
Факторы	Mo-P	Mo-V	Mo-P	Mo-V
X_t	20,6	0,9	0,03	0,66
x_{US}	8,2	-0,5	0,39	0,81

Для раствора Mo-V линейное уравнение регрессии, аналогичное (1), имеет вид

$$\tau = 3,8 + 0,9x_t - 0,5x_{US}.$$
 (2)

Из уравнения следует, что покрытия, полученные в растворе Mo-V, имеют значительно меньшее среднее время τ , чем покрытия, полученные в растворе Mo-P (1). Влияние времени пассивации и ультразвуковой обработки на параметр защитной способности покрытий, полученных в растворе Mo-V, статистически незначимо (табл. 2).

Электрохимический метод. Поляризационные кривые в 3%-ном NaCl для покрытий, полученных в разных растворах, представлены на рис. 2. Поляризационные кривые для покрытий, полученных в молибдат-ванадатном растворе, отличаются значительно большими токами, которые обусловлены протеканием редокс-процессов с участием соединений, входящих в конверсионное покрытие. Так, максимум тока на анодной ветви кривой в диапазоне потенциалов от -1,2 до -1,15 В может быть связан с окислением V (II) до V (III) [58]:

$$V(OH)_{2} + OH^{-} = V(OH)_{3} + e^{-}$$
.

V(OH)₂ в покрытии может образоваться в результате восстановления соединений ванадия после катодной поляризации до –1,3 В.

Можно отметить на катодных ветвях кривых (рис. 2) нечетко выраженный максимум тока при потенциалах около –1,25 В, который можно приписать реакции восстановления оксида цинка [59] на окисленнной поверхности цинка после анодной поляризации:

$$ZnO + H_2O + 2e^- = Zn + 2OH^-.$$



Рис. 2. Поляризационные кривые в 3%-ном NaCl для покрытий, полученных в разных растворах при времени пассивации 3 мин; 1 мB/c

На рис. 3 представлены диаграммы плотностей токов коррозии, рассчитанные как точки пересечения экстраполированных тафелевских катодных и анодных участков поляризационных кривых для покрытий, полученных из растворов Мо-Р (рис. 3, *a*) и Мо-V (рис. 3, *б*). Видно, что покрытия, полученные в растворе Мо-Р, имеют в среднем более низкие значения плотностей токов коррозии по сравнению с покрытиями, полученными в растворе Мо-V. С увеличением времени обработки и при использовании ультразвука плотности токов коррозии для покрытий, полученных в растворе Мо-Р, закономерно уменьшаются. Время пассивации оказывает более значительное влияние: увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин снижает токи коррозии примерно в 2 раза (рис. 3, *a*).

Покрытия, полученные в растворе Mo-V, с увеличением времени пассивации показывают более высокие значения плотностей токов коррозии, что позволяет говорить не об ингибирующем действии ванадатов на скорость коррозии цинка, а об их каталитическом действии. Впрочем, значимость эффектов времени пассивации и ультразвуковой обработки на величину плотности тока коррозии покрытий, полученных в растворе Mo-V, невелика (табл. 3).

Линейное уравнение регрессии, характеризующее зависимость логарифма плотности тока коррозии от времени пассивации и ультразвуковой обработки в кодированных значениях факторов, для покрытий, полученных в растворе Мо-Р, имеет вид

$$g_{i_{\text{kop}}} = -5,62 - 0,17x_t - 0,07x_{US}.$$
 (3)

Аналогичное уравнение для раствора Mo-V имеет вид

$$\lg i_{\rm kop} = -5,36 + 0,06x_t - 0,05x_{\rm US}.$$
 (4)

95

Труды БГТУ Серия 2 № 1 2019



Рис. 3. Плотности токов коррозии в 3%-ном NaCl для покрытий, полученных в растворах Mo-P (*a*) и Mo-V (б) при разных условиях

В табл. 3 представлены рассчитанные значения эффектов времени пассивации и ультразвуковой обработки на величину плотностей токов коррозии покрытий и допустимые уровни значимости для этих эффектов. Значимое влияние на плотность тока коррозии оказывает только время пассивации и только для покрытий, получаемых в растворе Мо-Р: увеличение времени пассивации уменьшает плотность тока коррозии и, соответственно, повышает защитные свойства покрытия. Эти результаты находятся в согласии с результатами, полученными методом капли (табл. 2).

Таблица 3

Эффекты факторов и допустимые уровни значимости (а) для плотности тока коррозии покрытий, полученных в разных растворах

Факторы	Эффект фактора		α	
	Mo-P	Mo-V	Mo-P	Mo-V
x_t	-0,17	+0,06	0,03	0,34
x_{US}	-0,07	-0,05	0,32	0,42

Заключение. Результаты исследования защитных свойств конверсионных покрытий, полученных в молибдатных растворах пассивации двумя независимыми методами, показали:

 замена фосфата на ванадат в стандартном в растворе Molyphos 66 [16, 18] приводит к значительному снижению защитных свойств получаемых конверсионных покрытий: блокирующие свойства снижаются примерно в 10 раз, а токи коррозии увеличиваются в 2 раза;

2) статистически значимое влияние на защитные свойства покрытий оказывает время пассивации в молибдат-фосфатном растворе: время т, характеризующее блокирующие свойства покрытий, увеличивается приблизительно в 3 раза при увеличении времени пассивации от 1 до 3 мин, а плотности тока коррозии, характеризующие общую скорость коррозии, уменьшаются примерно в 2 раза;

 эффект ультразвуковой обработки в процессе получения конверсионных покрытий оказывает в среднем положительное влияние на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий, однако статистическая значимость этого эффекта невелика, уровень значимости не превышает 30%.

Литература

1. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects / S. Thomas [et al.] // Corrosion Science. 2013. Vol. 69. P. 11–22.

2. Chromate conversion coatings formation on zinc studied by electrochemical and electrohydrodynamical impedances / A. A. O. Magalhaes [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. 2003. Vol. 150, no. 1. P. B16–B25.

3. Zhang X. G. Corrosion and Electrochemistry of Zinc. New York: Springer Science+Business Media, 1996. 474 p.

4. Bijimi D., Gabe D. R. Passivation Studies using Group VIA Anions III Anodic treatment of zinc // British Corrosion Journal. 1983. Vol. 18, no. 3. P. 138–141.

5. Wilcox G. D., Gabe D. R. Passivation Studies using Group VIA Anions: IV Cathodic redox reactions and film formation // British Corrosion Journal. 1984. Vol. 19, no. 4. P. 196–200.

6. Method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method: pat. 5607521 USA / G. Bech-Nielsen, P. T. Tang; applicant Instituttet for Produktudvikling IPU. No. 244137; publish 04.03.1997. URL: https://patents.google.com/patent/US5607521/en (date of access: 15.12.2018).

7. Jahan F., Smith B. E. Characterization of molybdenum black coatings on zinc substrates // Journal of Materials Science. 1997. Vol. 32, no. 14. P. 3869–3874.

8. Almeida E., Fedrizzi L., Diamantinio T. C. Oxidising alternative species to chromium VI in zincgalvanised steel surface treatment. Part 2. An electrochemical study // Surface and Coatings Technology. 1998. Vol. 105. P. 97–101.

9. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1. A morphological and chemical study / E. Almeida [et al.] // Surface and Coatings Technology. 1998. Vol. 106, no. 1. P. 8–17.

10. Treacy G. M., Wilcox G. D., Richardson M. O. W. Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments // Journal of Applied Electrochemistry. 1999. Vol. 29, no. 5. P. 647–654.

11. Vukasovich M. S., Farr J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition: a review // Polyhedron. 1986. Vol. 5, no. 1. P. 551–559.

12. Wilcox G. D., Gabe D. R. Chemical molybdate conversion treatments for zinc // Metal Finish. 1988. Vol. 86, no. 9. P. 71–74.

13. Wilcox G. D., Gabe D. R., Warwick M. E. The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions // Corrosion Science. 1988. Vol. 28, no. 6. P. 577–587.

14. Gabe D. R., Gould S. E. Black molybdate conversion coatings // Surface and Coatings Technology. 1988. Vol. 35, no. 1–2. P. 79–91.

15. Kurosawa K., Fukushima T. Effects of pH of an Na_2MoO_4 -H₃PO₄ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels // Corrosion Science. 1989. Vol. 29, no. 9. P. 1103–1114.

16. A method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method: pat. WO1993010278A1 WIPO / G. Bech-Nielsen, P. T. Tang; applicant Instituttet for Produktudvikling IPU. No. PCT/DK92/00328; publish 27.05.1993. URL: https://patents.google.com/patent/WO1993010278A1/en (date of access: 15.12.2018).

17. Keping H., Jingli F. Colour Conversion Coatings on Zinc // Transactions of the IMF. 1996. Vol. 74, no. 1. P. 36–38.

18. Tang P. T., Bech-Nielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1997. Vol. 75, no. 4. P. 144–148.

19. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М.: Ин-т геохимии и анал. химии, 1962. 305 с.

20. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel / J. Lu [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2003. Vol. 13, no. 1. P. 145–148.

21. MoO_4^{2-} as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions / V. Shkirskiy [et al.] // Corrosion Science. 2015. Vol. 99, no. 3. P. 31–41.

22. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions // Applied Surface Science. 2012. Vol. 258, no. 24. P. 10160–10167.

23. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc / D. Liu [et al.] // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205, no. 7. P. 2328–2334.

24. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.

25. The molybdate-zinc conversion process / C. G. da Silva [et al.] // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, no. 1. P. 151–158.

26. Tytko K.-H. Oxomolybdenum Species in Solutions // Mo Molybdenum: Molybdenum Oxide Hydrates. Oxomolybdenum Species in Aqueous Solutions. Berlin; Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986. P. 40–358.

27. Rout T. K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel // Anti-Corrosion Methods and Materials. 2007. Vol. 54, no. 1. P. 16–20.

28. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings / J. A. Wharton [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. 2003. Vol. 33, no. 7. P. 553–561.

29. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2004. Vol. 572, no. 2. P. 433–440.

30. Lin B.-L., Lu J.-T., Kong G. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel // Corrosion Science. 2008. Vol. 50, no. 4. P. 962–967.

31. Konno H., Narumi K., Habazaki H. Molybdate/Al (III) composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion // Corrosion Science. 2002. Vol. 44, no. 8. P. 1889–1900.

32. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings / O. D. Lewis [et al.] // Transactions of the IMF. 2006. Vol. 84, no. 4. P. 188–195.

33. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // Corrosion Science. 2006. Vol. 48. P. 154–164.

34. Singh D. D. N., Ghosh R. Molybdenum-phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 202, no. 19. P. 4687–4701.

35. Walker D. E., Wilcox G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2008. Vol. 86, no. 5. P. 251–259.

36. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel // Corrosion Science. 2009. Vol. 51, no. 10. P. 2455–2462.

37. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions / O. D. Lewis [et al.] // Transactions of the IMF. 2010. Vol. 88, no. 2. P. 107–116.

38. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel / I. A. Kartsonakis [et al.] // Corrosion Science. 2016. Vol. 112. P. 289–307.

39. Molybdenum phosphate based corrosion resistant conversion coatings: pat. 6162508 USA / W. P. Trumble, P. T. Lawless; applicant Nortel Networks Ltd. No. 09/184054; publish 19.12.2000. URL:

https://patents.google.com/patent/US6162508?oq=patent:6162508 (date of access: 15.12.2018).

40. Iannuzzi M., Frankel G. S. Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates // Corrosion Science. 2007. Vol. 49, no. 5. P. 2371–2391.

41. 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.

42. 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.

43. 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.

44. 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.

45. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species / K. D. Ralston [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. 2008. Vol. 155, no. 7. P. C350–C359.

46. Real-Time Monitoring of Aluminum Crevice Corrosion and Its Inhibition by Vanadates with Multiple Beam Interferometry in a Surface Forces Apparatus / B. R. Shrestha [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. 2015. Vol. 162, no. 7. P. C327–C332.

47. 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. P. 943–949.

48. Hamdy A. S., Doench I., Möhwald H. Vanadia-based coatings of self-repairing functionality for advanced magnesium Elektron ZE41 Mg-Zn-rare earth alloy // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206, no. 17. P. 3686–3692.

49. 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.

50. 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.

51. Surface-treatment solution for zinc or zinc alloy coated steel sheet and method for manufacturing zinc or zinc alloy coated steel sheet: pat. 9187829B2 USA / R. Kaneko, T. Matsuda, A. Matsuzaki, Y. Oshima; applicant JFE Steel Corporation (JP). No. 14/344140; publish 17.11.2015. URL: http://patfl.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO2&Sect2=HITOFF&p=1&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsearch-bool. html&r=1&f=G&l=50&co1=AND&d=PTXT&s1=9187829&OS=9187829&RS= 9187829 (date of access: 15.12.2018).

52. 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.

53. 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.

54. Protective Action of Vanadate at Defected Areas of Organic Coatings on Zinc / A. Nazarov [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. 2005. Vol. 152, no. 7. P. B220.

55. 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.

56. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509, no. 2. P. 503–507.

57. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 279 с.

58. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method / B. Liu [et al.] // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 76. P. 262–269.

59. 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.

References

1. 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.

2. Magalhaes A. A. O., Tribollet B., Mattos O. R., Margarit I. C. P., Barcia O. E. Chromate conversion coatings formation on zinc studied by electrochemical and electrohydrodynamical impedances. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, vol. 150, no. 1, pp. B16–B25.

3. Zhang X. G. Corrosion and Electrochemistry of Zinc. New York, Springer Science+Business Media, 1996. 474 p.

4. Bijimi D., Gabe D. R. Passivation Studies using Group VIA Anions III Anodic treatment of zinc. *British Corrosion Journal*, 1983, vol. 18, no. 3, pp. 138–141.

5. Wilcox G. D., Gabe D. R. Passivation Studies using Group VIA Anions: IV Cathodic redox reactions and film formation. *British Corrosion Journal*, 1984, vol. 19, no. 4, pp. 196–200.

6. Bech-Nielsen G., Tang P. T. Method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method. Patent USA, no. 5607521, 1997.

7. Jahan F., Smith B. E. Characterization of molybdenum black coatings on zinc substrates. *Journal of Materials Science*, 1997, vol. 32, no. 14, pp. 3869–3874.

8. Almeida E., Fedrizzi L., Diamantinio T. C. Oxidising alternative species to chromium VI in zincgalvanised steel surface treatment. Part 2. An electrochemical study. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 105, pp. 97–101.

9. Almeida E., Diamantino T. C., Figueiredo M. O., Carlos S. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1. A morphological and chemical study. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 106, no. 1, pp. 8–17.

10. Treacy G. M., Wilcox G. D., Richardson M. O. W. Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, vol. 29, no. 5, pp. 647–654.

11. Vukasovich M. S., Farr J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition: a review. *Polyhedron*, 1986, vol. 5, no. 1, pp. 551–559.

12. Wilcox G. D., Gabe D. R. Chemical molybdate conversion treatments for zinc. *Metal Finishing*, 1988, vol. 86, no. 9, pp. 71–74.

13. Wilcox G. D., Gabe D. R., Warwick M. E. The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions. *Corrosion Science*, 1988, vol. 28, no. 6, pp. 577–587.

14. Gabe D. R., Gould S. E. Black molybdate conversion coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1988, vol. 35, no. 1–2, pp. 79–91.

15. Kurosawa K., Fukushima T. Effects of pH of an Na₂MoO₄-H₃PO₄ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels. *Corrosion Science*, 1989, vol. 29, no. 9, pp. 1103–1114.

16. Bech-Nielsen G., Tang P. T. A method for post-treatment of an article with a metallic surface as well as a treatment solution to be used in the method. Patent WIPO, no. WO1993010278A1, 1993.

17. Keping H., Jingli F. Colour Conversion Coatings on Zinc. *Transactions of the IMF*, 1996, vol. 74, no. 1, pp. 36–38.

18. Tang P. T., Bech-Nielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, vol. 75, no. 4, pp. 144–148.

19. Busev A. I. *Analiticheskaya khimiya molibdena* [Analytical Chemistry of Molyblenum]. Moscow, Institut geokhimii i analiticheskoy khimii Publ., 1962. 305 p.

20. Lu J., Kong C., Chen J., Xu Q., Sui R. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2003, vol. 13, no. 1, pp. 145–148.

21. Shkirskiy V., Keil P., Hintze-Bruening H., Leroux F., Stimpfling T., Dragoe D., Ogle K., Volovitch P. MoO_4^{2-} as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions. *Corrosion Science*, 2015, vol. 99, no. 3, pp. 31–41.

22. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 24, pp. 10160–10167.

23. Liu D., Yang Z., Wang Z., Zhang C. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdatebased conversion coatings on electroplated zinc. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 7, pp. 2328–2334.

24. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.

25. da Silva C. G., Margarit-Mattos I. C. P., Mattos O. R., Perrot H., Tribollet B., Vivier V. The molybdate-zinc conversion process. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 151–158.

26. Tytko K.-H. Oxomolybdenum Species in Solutions. *Mo Molybdenum: Molybdenum Oxide Hydrates. Oxomolybdenum Species in Aqueous Solutions*. Berlin; Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 40–358.

27. Rout T. K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2007, vol. 54, no. 1, pp. 16–20.

28. Wharton J. A., Ross D. H., Treacy G. M., Wilcox G. D., Baldwin K. R. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, vol. 33, no. 7, pp. 553–561.

29. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, no. 2, pp. 433–440.

30. Lin B.-L., Lu J.-T., Kong G. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no. 4, pp. 962–967.

31. Konno H., Narumi K., Habazaki H. Molybdate/Al (III) composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, no. 8, pp. 1889–1900.

32. Lewis O. D., Greenfield D., Akid R., Dahm R. H., Wilcox G. D. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings. *Transactions of the IMF*, 2006, vol. 84, no. 4, pp. 188–195.

33. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, pp. 154–164.

34. Singh D. D. N., Ghosh R. Molybdenum-phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no. 19, pp. 4687–4701.

35. Walker D. E., Wilcox G. D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, no. 5, pp. 251–259.

36. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 10, pp. 2455–2462.

37. Lewis O. D., Greenfield D., Akid R., Dahm R. H., Wilcox G. D. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions. *Transactions of the IMF*, 2010, vol. 88, no. 2, pp. 107–116.

38. Kartsonakis I. A., Stanciu S. G., Matei A. A., Hristu R., Karantonis A., Charitidis C. A. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science*, 2016, vol. 112, pp. 289–307.

39. Trumble W. P., Lawless P. T. Molybdenum phosphate based corrosion resistant conversion coatings. Patent USA, no. 6162508, 2000.

40. Iannuzzi M., Frankel G. S. Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no. 5, pp. 2371–2391.

41. 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.

42. 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.

43. 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.

44. 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.

45. 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.

46. 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.

47. 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.

48. Hamdy A. S., Doench I., Möhwald H. Vanadia-based coatings of self-repairing functionality for advanced magnesium Elektron ZE41 Mg-Zn-rare earth alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, no. 17, pp. 3686–3692.

49. 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.

50. 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.

51. 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, no. 9187829B2, 2015.

52. 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.

53. 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.

54. Nazarov A., Thierry D., Prosek T., Le Bozec N. Protective Action of Vanadate at Defected Areas of Organic Coatings on Zinc. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, no. 7, p. B220.

55. 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.

56. 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.

57. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovskiy Yu. V. *Planirovaniye eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy* [Planning the Experiment Under the Search of Optimal Conditions]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 279 p.

58. 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.

59. 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.

Информация об авторах

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

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

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

Новикова Лариса Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский

государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: novikova@belstu.by

Information about the authors

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

Ivanova Natal'ya Petrovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, 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: IvanovaNatalia@belstu.by

Ashuyko Valeriy Arkad'yevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, 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: ashuiko@belstu.by

Novikova Larisa Nikolaevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, 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: novikova@belstu.by

Поступила 19.11.2018