

УДК 621.793:620.197

**В. Г. Матыс, В. А. Ащуйко, Л. Н. Новикова**  
Белорусский государственный технологический университет  
**КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЦИНКЕ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ МОЛИБДАТ-ФОСФАТНЫХ РАСТВОРОВ  
С ДОБАВКАМИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Цель работы – разработка экологически безопасной бесхромовой технологии пассивации гальванических цинковых покрытий. Пассивация гальванических цинковых покрытий проводилась из растворов на основе малотоксичных соединений молибдена и фосфора. Влияние добавок ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в раствор пассивации на защитно-декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий изучено методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии в 3%-ном растворе NaCl. Полученные покрытия были равномерными, окраска варьировалась от бесцветной до золотисто-желтой. Введение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в молибдат-фосфатный раствор пассивации приводит к возрастанию блокирующих свойств получаемых покрытий, но при этом плотности токов коррозии возрастают. Добавки ионов  $\text{Co}^{2+}$  приводят к возрастанию блокирующих свойств покрытий примерно на 30% и к снижению плотности тока коррозии на 20%. Положительное действие добавок ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на защитные свойства конверсионных покрытий проявлялось только при малой концентрации. Противоречивый характер действия добавок исследованных ионов переходных металлов на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий объясняется протеканием реакций восстановления и гидролиза ионов переходных металлов, а также окислением соединений Mn(II) в Mn(IV).

**Ключевые слова:** цинк, молибдат, пассивация, конверсионное покрытие, переходный металл.

**V. G. Matys, V. A. Ashuyko, L. N. Novikova**  
Belarusian State Technological University  
**CONVERSION COATINGS ON ZINC,  
PREPARED FROM MOLYBDENUM-PHOSPHATE SOLUTIONS  
WITH ADDITIVES OF TRANSIENT METALS IONS**

The purpose of the work is development of ecologically safe chromium free technology for passivation of galvanized steels. Passivation of galvanized steels was carried out from solutions based on non-toxic compounds of molybdenum and phosphorus. Effect of ion additives  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in the passivation solution on the protective and decorative properties of the obtained conversion coatings are studied by the method of drop and electrochemical method of linear voltammetry in a 3% solution NaCl. The prepared coatings were uniform, the color varied from colorless to golden yellow. Additives of  $\text{Ni}^{2+}$  ions in the molybdenum-phosphate passivation solution leads to an increase in blocking properties of the prepared coatings, but at the same time corrosion current densities are raised. Additives of  $\text{Co}^{2+}$  ions increases the blocking properties of the coatings by about 30% and reduces the corrosion current densities by 20%. Positive effect of additives of  $\text{Mn}^{2+}$  ions on the protective properties of conversion coatings was observed only at a low concentration. The opposing character of the influence of the additives of the studied ions of transient metals on the protective properties of the obtained conversion coatings is explained by the reaction of reduction and hydrolysis of transient metal ions, as well as the oxidation of compounds Mn(II) to the Mn(IV).

**Key words:** zinc, molybdate, vanadate, passivation, conversion coating, transition metal.

**Введение.** Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают химической обработке погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой природы, в состав которого входит как цинк, так и активные компоненты раствора. Такая обработка цинковых покрытий существенно повышает их стойкость в атмосфере высокой влажности и придает им необ-

ходимые декоративные свойства. Эта операция стала уже давно обязательной в технологии гальванического цинкования.

Защитное действие покрытий обусловлено как блокированием поверхности цинка от агрессивной среды нерастворимой оксидно-солевой пленкой, так и вследствие более тонкого электрохимического адсорбционного механизма пассивации.

Традиционно для пассивации используют растворы на основе хроматов, которые позво-

ляют получать наиболее коррозионностойкие конверсионные покрытия, придающие поверхности декоративный вид. В технологии гальванического цинкования обработка такими растворами называлась хроматированием. Однако соединения шестивалентного хрома, относящиеся к 1-му классу опасности, являются сильными канцерогенами, и с начала 2000-х гг. в странах Европы, США и Японии введен запрет на использование таких соединений в покрытиях деталей в автомобилестроении, а затем и в электронике. К настоящему времени в данных странах в технологии гальванического цинкования 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. Таким образом задачи разработки растворов пассивации цинковых покрытий на основе экологически безопасных соединений являются актуальными.

В качестве альтернативы хроматам можно использовать молибдаты [1, 2]. Но молибдатные конверсионные покрытия на цинке значительно уступают по защитной способности хроматным конверсионным покрытиям [3]. Недостаточная коррозионная стойкость молибдатных конверсионных покрытий по сравнению с хроматными связана как с низкими блокирующими свойствами образующихся в молибдатных растворах оксидно-солевых пленок, так и с более низкими ингибирующими свойствами молибдат-ионов вследствие их более слабых окислительных свойств по сравнению с хромат-ионами [4]. Для повышения коррозионной стойкости получаемых покрытий в растворе пассивации вводят фосфаты [3, 5].

В начале 90-х гг. были разработаны технологии пассивации гальванических цинковых покрытий на основе молибдатов и фосфатов под марками Molyphos 66 и Molyphos 33 [3, 6, 7], отличающихся относительным содержанием в растворе Mo и P. В растворах Molyphos 66 молярное отношение Mo/P составляет 0,66, а в растворах Molyphos 33 – 0,33. Однако даже в молибдат-фосфатных растворах конверсионные покрытия получаются недостаточно стойкими, особенно в отношении испытаний в камере солевого тумана. Видимо поэтому технологии Molyphos не получили распространения в практике гальванического цинкования.

Тем не менее исследования молибдат-фосфатных конверсионных покрытий на цинке продолжают [8, 9, 18–25, 10–17]. Так в патенте [8] утверждается, что использование добавок фторида церия или амино- или гидроксокарбоновых кислот в стандартном растворе

Molyphos 66 приводит к получению покрытий, выдерживающих более 300 ч в камере солевого тумана. Также значительное повышение коррозионной стойкости покрытий достигается при добавлении в молибдатный раствор пассивации соединений кремния либо в форме силикатов [14, 20], либо в форме алкоксисилана [14].

Целью данной работы было повышение защитных свойств конверсионных покрытий, получаемых из молибдат-фосфатных растворов на гальваническом цинке. Для этого в молибдат-фосфатные растворы вводились добавки ионов переходных металлов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  и изучались защитные свойства получаемых конверсионных покрытий. Ранее [26] нами было показано, что введение в ванадатный раствор пассивации цинка ионов переходных металлов может увеличить защитные свойства покрытий в 2 раза.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования использовалась углеродистая сталь марки 08 кп. Образцы стали представляли собой приблизительно квадратные пластинки размером  $2 \times 2$  см и толщиной 0,8 мм. Поверхность образцов перед осаждением цинковых покрытий зачищалась последовательно мелкозернистой наждачной бумагой P240, P600 и P1500. Затем образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности стали погружением на 0,5–1 мин в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90 г/л).

Гальваническое осаждение цинка производилось из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 («Atotech», «Химметалтрейд», Беларусь). Толщина осаждаемого цинка составляла 9 мкм. Осаждение велось при комнатной температуре при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ .

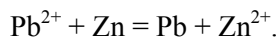
После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор  $\text{HNO}_3$  (25 г/л) на 10–20 с. Сразу же после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывались ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 с.

Получение конверсионного покрытия проводилось при комнатной температуре (~18°C) погружением образцов в раствор пассивации. Время выдержки составляло 1 мин. В качестве базового раствора для пассивации использовался молибдат-фосфатный раствор, в котором соотношение Mo/P варьировалось от 0,33 до 1: 50 (100, 150) mM  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 150 \text{ mM H}_3\text{PO}_4$ . Добавки ионов переходных металлов вводились в виде сульфатов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$  с концентрацией 1 или

10 мМ. Кислотность всех растворов доводилась до  $\text{pH} \approx 2$  добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для приготовления всех растворов использовались реактивы марки «хч» или «чда».

Защитные свойства полученных покрытий на гальванически оцинкованной стали исследовались методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии. 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/дм<sup>3</sup> (ГОСТ 9.302-88). Капля раствора помещалась на поверхность образца и отсчитывалось время ( $\tau$ ) до полного потемнения основания капли. Потемнение происходит вследствие образования частиц металлического свинца в результате реакции ионов свинца с поверхностью металлического цинка:



Для протекания реакции ионам свинца необходимо проникнуть через конверсионное покрытие к поверхности цинка. Время  $\tau$  характеризует, таким образом, пористость или блокирующие свойства покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость и выше блокирующие свойства полученного покрытия. Для каждого образца проводилось по 4 параллельных определения  $\tau$ . Для каждого состава раствора было получено по 2 образца. Таким образом,  $\tau$  определялось по результатам 8 опытов.

Методом линейной вольтамперометрии получали поляризационные кривые в растворе 3% (мас.)  $\text{NaCl}$ , из которых определялись потенциалы и токи коррозии образцов. 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 проводился 1 цикл поляризации образца методом линейной вольтамперометрии от начального потенциала «минус» 1300 мВ со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении. По достижении анодной плотности тока 1,5–2,5 А/см<sup>2</sup> направление развертки потенциала в ручном режиме изменялось на обратное и проводилась поляризация со скоростью 1 мВ/с в катодную область до потенциала «минус» 1300 мВ. Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением IPC2000.

Декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий были очень хорошими. Во всех случаях покрытия получались равномерными. Окраска покрытий варьировалась от бесцветной до золотисто-желтой. Интенсивность золотистой окраски увеличивалась с увеличением концентрации молибдата натрия в растворе и увеличением содержания добавок ионов переходных металлов, в особенности ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

*Метод капли.* Результаты влияния добавок ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и содержания  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в растворе на блокирующие свойства покрытий представлены на рис. 1. Погрешности представлены как 90%-ные доверительные интервалы, рассчитанные по 8 параллельным опытам.

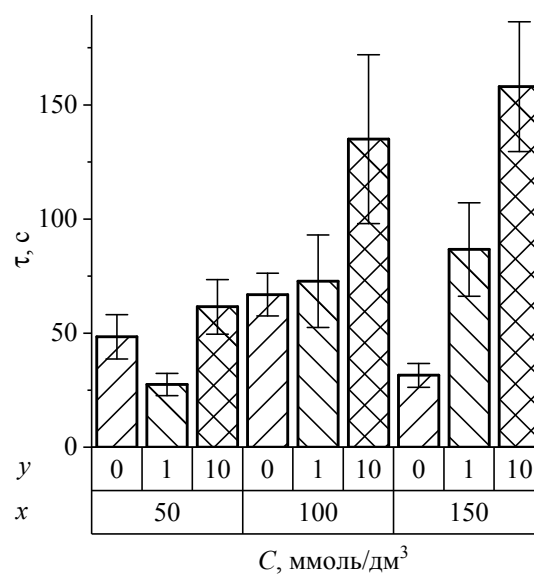


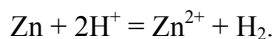
Рис. 1. Блокирующие свойства конверсионных покрытий, полученных в растворах состава:  $x$  мМ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 150 мМ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  +  $y$  мМ  $\text{NiSO}_4$ , где  $x$ : 50, 100, 150;  $y$ : 0, 1, 10

В растворах без добавок увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  приводит к немономонному изменению времени  $\tau$ : вначале увеличивается, затем уменьшается. При этом наименьшие блокирующие свойства покрытий получают при наибольшей концентрации молибдата – 150 мМ. В присутствии добавок  $\text{Ni}^{2+}$  блокирующие свойства покрытий закономерно увеличиваются с увеличением концентрации молибдата. Причем наибольшее увеличение  $\tau$  происходит при изменении концентрации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  от 50 до 100 мМ. Добавки 10 мМ ионов  $\text{Ni}^{2+}$  при всех концентрациях молибдата приводят к повышению блокирующих свойств получаемых конверсионных покрытий, причем с ростом концентрации молибдата эффект добавки увеличивается. Так при 50 мМ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  добавки 10 мМ  $\text{Ni}^{2+}$  увеличивают  $\tau$  примерно на

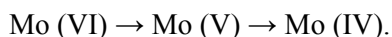
30%, при 100 мМ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – примерно в 2 раза, а при 150 мМ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – более чем в 4 раза. Добавки 1 мМ  $\text{Ni}^{2+}$  при 50 мМ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  снижают блокирующие свойства покрытий примерно в 2 раза, при 100 мМ – не изменяют, а при 150 мМ – увеличивают более чем в 2 раза. Таким образом, ярко выраженное увеличение блокирующих свойств конверсионных покрытий с введением добавок ионов  $\text{Ni}^{2+}$  отмечалось при высоком содержании  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в растворе.

Механизм образования конверсионного покрытия на цинке включает в себя 3 основные последовательно-параллельные стадии [10]: 1) растворение цинка в кислой среде; 2) восстановление основного компонента раствора пассивации (хромат или молибдат); 3) осаждение гидроксидов, солей и активных компонентов раствора вследствие локального подщелачивания среды в приповерхностном слое и насыщения его ионами цинка.

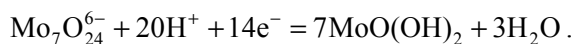
Стадию растворения цинка можно выразить простой реакцией



Стадию восстановления молибдат-ионов в растворе выразить простой реакцией достаточно сложно, поскольку молибден образует различные сложные ионы в растворе (полимолибдаты), продукты восстановления которых еще более многообразны и сложны. В общем случае этот процесс можно представить схемой

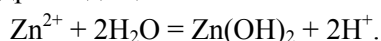


Если же предположить, что шестивалентный молибден восстанавливается преимущественно до четырехвалентного состояния [10, 11, 21, 24, 27–29], а основной формой существования ионов шестивалентного молибдена в растворе являются гептамолибдат-ионы [30], то процесс восстановления можно представить следующей брутто-реакцией:

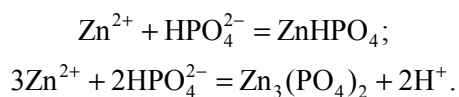


Причем образующийся гидроксид  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  осаждается как компонент конверсионного покрытия.

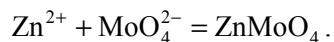
Стадия осаждения компонентов конверсионного покрытия из молибдат-фосфатных растворов может включать множество реакций. Одной из основных реакций может быть осаждение гидроксида цинка:



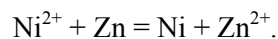
Возможно также осаждение нерастворимых фосфатов цинка [15]:



Также не исключается возможность образования молибдата цинка [15, 21]:

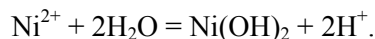


Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в процессе осаждения конверсионного покрытия могут восстанавливаться по реакции



В результате в конверсионном покрытии могут образоваться частицы металлического Ni, что должно негативно сказываться на коррозионной устойчивости покрытий, поскольку частицы Ni являются эффективными катодными центрами для процессов восстановления в суммарном электрохимическом процессе коррозии.

Другой реакцией, в которой могут участвовать ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , может быть реакция гидролиза с образованием гидроксида никеля вследствие подщелачивания приповерхностного слоя:

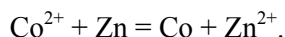


Образование гидроксида никеля в покрытии должно способствовать повышению блокирующих свойств покрытий. Таким образом, добавки ионов  $\text{Ni}^{2+}$  могут оказывать противоположный эффект на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий. При низких концентрациях молибдата на поверхности присутствует большее число свободных катодных участков поверхности, на которых возможно протекание реакции восстановления ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , в результате чего защитные свойства покрытий могут понижаться. При повышении концентрации молибдата, как ингибитора коррозии металла, снижается число доступных катодных участков для реакции восстановления ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , что не снижает защитные свойства покрытий. Увеличение же защитных свойств покрытий при введении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  может обуславливаться протеканием реакции осаждения гидроксида никеля.

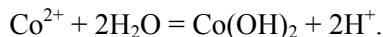
Влияние добавок ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в молибдат-фосфатный раствор пассивации цинка на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий исследовано при содержании молибдата натрия 100 мМ (рис. 2).

Влияние ионов  $\text{Co}^{2+}$  при 100 мМ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  на блокирующие свойства конверсионных покрытий в целом аналогично влиянию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 1). Добавка 1 мМ  $\text{Ni}^{2+}$  не оказывает никакого влияния, а добавка 10 мМ увеличивает блокирующие свойства покрытий. Только в случае  $\text{Co}^{2+}$  это увеличение составляет около 20%, тогда как для  $\text{Ni}^{2+}$  – примерно 100%. Ионы  $\text{Co}^{2+}$  в растворе могут принимать участие в таких же реакциях, как и ионы  $\text{Ni}^{2+}$ . Реакция

восстановления приведет к образованию частиц металлического Co:



Реакция гидролиза ионов  $\text{Co}^{2+}$  приведет к осаждению гидроксида кобальта:



Более низкий эффект добавок 10 мМ ионов  $\text{Co}^{2+}$  по сравнению с добавками ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на защитные свойства может быть связан с протеканием нежелательной реакции восстановления ионов  $\text{Co}^{2+}$  в большей степени, чем ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Возможно также, что блокирующие свойства  $\text{Co}(\text{OH})_2$  меньше, чем  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

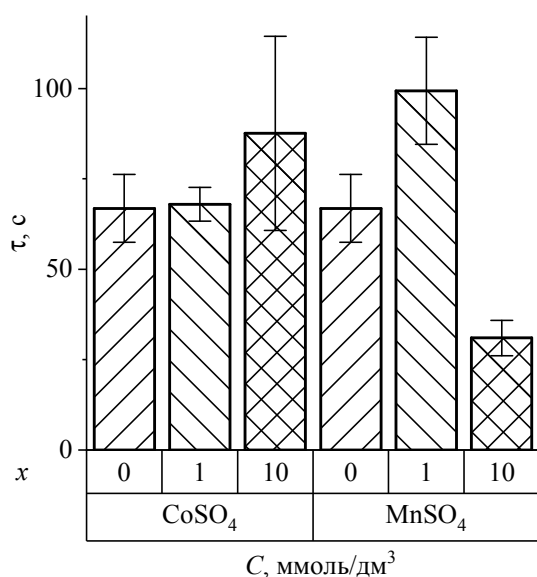
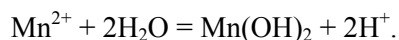


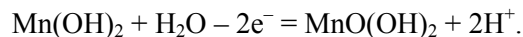
Рис. 2. Блокирующие свойства конверсионных покрытий, полученных в растворах состава: 100 мМ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 150 мМ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  +  $x$  мМ  $\text{CoSO}_4$  ( $\text{MnSO}_4$ ), где  $x$ : 0, 1, 10

Небольшие добавки ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , 1 мМ, увеличивают блокирующие свойства получаемых конверсионных покрытий примерно на 50%, а добавки в большей концентрации, 10 мМ – уменьшают блокирующие свойства покрытий также примерно на 50% (рис. 2). Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  не могут восстанавливаться до металлического состояния как ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , поскольку марганец имеет более отрицательный стандартный потенциал, чем цинк. Но в реакции гидролиза ионы  $\text{Mn}^{2+}$  могут участвовать с образованием гидроксида марганца:



Протекание данной реакции должно способствовать повышению блокирующих свойств покрытий, что, однако, противоречит полученным данным для добавок 10 мМ  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 2). Возможно это связано с тем, что соединения  $\text{Mn}(\text{II})$ ,

являясь сильными восстановителями, могут окисляться до  $\text{Mn}(\text{IV})$ , например, по реакции



Образующийся при этом менее плотный и рыхлый оксигидроксид  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  может разрушать плотную структуру конверсионного покрытия и, таким образом, снижать его блокирующие свойства.

Метод линейной вольтамперометрии. Из поляризационных кривых в 3%-ном растворе  $\text{NaCl}$  определялись плотности тока и потенциалы коррозии образцов как точки пересечения прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых в полулогарифмических координатах. Получаемые при этом плотности тока коррозии могут служить оценкой непосредственно скорости коррозии, выраженной в электрических единицах. На рис. 3 представлены диаграммы полученных значений плотностей токов коррозии для конверсионных покрытий, полученных из молибдат-фосфатных растворов с разной концентрацией  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и с добавками ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Погрешности представлены как 90%-ные доверительные интервалы, рассчитанные по 2 параллельным опытам для каждого состава раствора и усредненные по всем составам растворов.

Корреляция полученных данных с результатами метода капли (рис. 1) достаточно плохая. Это не удивительно, поскольку в разных методах использовалась разная коррозионная среда для оценки скорости коррозии. В нейтральном растворе 3%-ного  $\text{NaCl}$  в качестве окислителя выступает растворенный кислород  $\text{O}_2$ , а в растворе уксуснокислого свинца окислителями служили ионы  $\text{Pb}^{2+}$ . Известно, что катализаторами восстановления кислорода являются частицы металлов, в том числе  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . Это может объяснить то, что плотности токов коррозии для конверсионных покрытий, полученных в присутствии добавок ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , увеличивались практически во всех случаях в сравнении с покрытиями, полученными в растворах без добавок (рис. 3). Единственное исключение – это покрытия, полученные из раствора с содержанием  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  150 мМ в присутствии добавки 1 мМ ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Возможно, это является результатом действия случайных факторов в процессе цинкования, изменяющих пористость гальванических цинковых покрытий, которая могла варьироваться от образца к образцу. А при наличии пор в анодном цинковом покрытии на стали скорость коррозии цинка будет сильно увеличиваться. Такими же случайными факторами можно объяснить и то, что с увеличением концентрации добавок ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с 1 мМ до 10 мМ при 50 и 100 мМ

$\text{Na}_2\text{MoO}_4$  скорость коррозии уменьшалась, но этот эффект можно приписать и блокирующему действию гидроксида  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

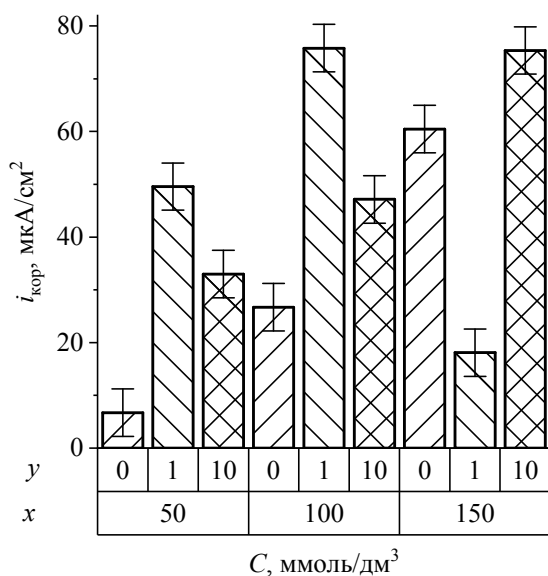


Рис. 3. Скорость коррозии цинка с конверсионными покрытиями, полученными в растворах состава  $x \text{ mM Na}_2\text{MoO}_4 + 150 \text{ mM H}_3\text{PO}_4 + y \text{ mM NiSO}_4$ , где  $x$ : 50, 100, 150;  $y$ : 0, 1, 10

Результаты определения плотностей токов коррозии для цинка с конверсионными покрытиями, полученными в присутствии ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , представлены на рис. 4. Хотя найденные плотности токов коррозии находятся в пределах погрешности, можно отметить, что они в целом коррелируют с результатами, полученными методом капли (рис. 2). Так, добавки 10 mM ионов  $\text{Co}^{2+}$  снижают скорость коррозии примерно на 20%, что коррелирует с возрастанием блокирующих свойств покрытий (рис. 2). Снижение скорости коррозии может быть также объяснено блокирующим действием  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , образующимся при гидролизе ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

Влияние добавок ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на плотность тока коррозии получаемых конверсионных покрытий носит такой же противоречивый характер, как и результаты метода капли. При низкой концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , составляющей 1 mM, отмечалось снижение плотности тока коррозии примерно на 20%, что может быть объяснено возрастанием блокирующих свойств покрытий (рис. 2) в результате образования гидроксида  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  при гидролизе ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . При введении более высокой концентрации добавки ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , составляющей 10 mM, скорость коррозии практически не изменилась. В данном случае положительный эффект от образования

$\text{Mn}(\text{OH})_2$  нивелируется его частичным окислением в более рыхлый оксигидроксид  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , который оказывает отрицательный эффект на коррозионную стойкость покрытия.

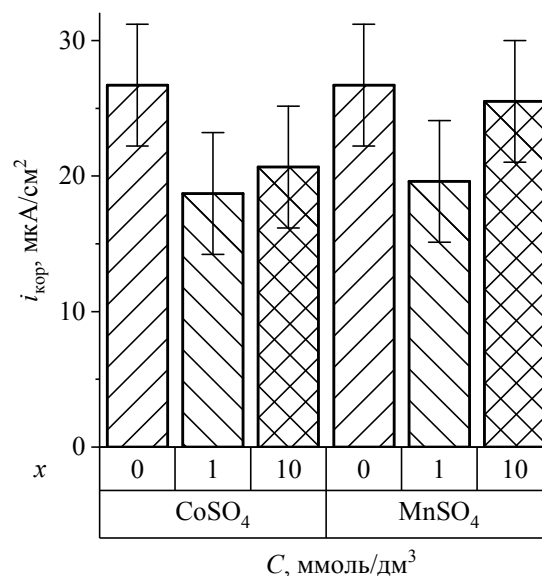


Рис. 4. Скорость коррозии цинка с конверсионными покрытиями, полученными в растворах состава  $100 \text{ mM Na}_2\text{MoO}_4 + 150 \text{ mM H}_3\text{PO}_4 + x \text{ mM CoSO}_4$  ( $\text{MnSO}_4$ ), где  $x$ : 0, 1, 10

**Закключение.** Результаты исследования защитных свойств конверсионных покрытий, полученных в молибдат-фосфатных растворах пассивации с добавками ионов переходных металлов двумя независимыми методами, показали:

1) введение добавок ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в раствор приводит к значительному возрастанию блокирующих свойств покрытий, причем эффект увеличивается при повышении концентрации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в растворе;

2) плотности токов коррозии цинка с конверсионными покрытиями, полученными из растворов с добавками ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , значительно выше, чем в случае, если покрытия формировались без добавок;

3) добавки ионов  $\text{Co}^{2+}$  в раствор приводят к увеличению блокирующих свойств и к снижению плотности тока коррозии получаемых покрытий примерно на 20%;

4) добавки ионов  $\text{Mn}^{2+}$  при низкой концентрации, составляющей 1 mM, увеличивают блокирующие свойства покрытий примерно на 50% и снижают токи коррозии на 20%, а при более высокой концентрации, которая составляла 10 mM, уменьшают блокирующие свойства примерно на 50%;

5) положительное действие добавок ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  на защитные свойства полу-

чаемых конверсионных покрытий может быть связано с образованием в результате гидролиза данных ионов нерастворимых гидроксидов этих металлов, повышающих блокирующие свойства покрытий;

б) отрицательное действие добавок ионов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на защитные свойства конверсионных покрытий может быть связано с образованием частиц этих металлов, выступающих ка-

тализаторами катодного процесса коррозии цинка;

7) отрицательное действие добавок ионов  $Mn^{2+}$  на защитные свойства конверсионных покрытий может быть связано с окислением соединений  $Mn(II)$  в покрытии до оксида  $MnO_2$  или оксигидроксида  $MnO(OH)_2$ , которые могут разрыхлять структуру пассивной пленки и таким образом снижать защитные свойства покрытия.

### Литература

1. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate / N. E. Akulich [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. 2018. Vol. 50, no. 12–13. P. 1310–1318.
2. Акулич Н. Е., Жарский И. М., Иванова Н. П. Коррозионные свойства и защитная способность конверсионных покрытий на основе молибдата натрия // *Свиридовские чтения: сб. ст.* 2016. № 12. С. 32–39.
3. Tang P. T., BechNielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1997. Vol. 75, no. 4. P. 144–148.
4. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects / S. Thomas [et al.] // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 69. P. 11–22.
5. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в молибдатно-фосфатном и молибдатно-ванадатном растворах / В. Г. Матыс [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2019. № 1. С. 90–102.
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; 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. 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; 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).
8. Molybdenum phosphate based corrosion resistant conversion coatings: pat. 6162508 USA / W. P. Trumble, P. T. Lawless; 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).
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings / O. D. Lewis [et al.] // *Transactions of the IMF*. Taylor & Francis, 2006. Vol. 84, no. 4. P. 188–195.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. The molybdate-zinc conversion process / C. G. Da Silva [et al.] // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, no. 1. P. 151–158.

20. 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.
21. 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.
22. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions / O. D. Lewis [et al.] // *Transactions of the IMF*. Taylor & Francis, 2010. Vol. 88, no. 2. P. 107–116.
23. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, no. 24. P. 10160–10167.
24.  $\text{MoO}_4^{2-}$  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.
25. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel / I. A. Kartsonakis [et al.] // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 289–307.
26. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  / Г. Вейсага [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2018. № 1. С. 104–113.
27. 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.
28. 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.
29. Keping H., Jingli F. Colour Conversion Coatings on Zinc // *Transactions of the IMF*. 1996. Vol. 74, no. 1. P. 36–38.
30. 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.

### References

1. Akulich N., Ivanova N., Zharskii I., Jönsson-Niedziółka M. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate. *Surface and Interface Analysis*, 2018, vol. 50, no. 12–13, pp. 1310–1318.
2. Akulich N. E., Zharskiy I. M., Ivanova N. P. Corrosion properties and protective capabilities of the conversion coatings based on the sodium molybdate. *Sviridovskie chteniya: sb. st.* [Sviridov Readings: A Collection of Papers], 2016, issue 12, pp. 32–39 (In Russian).
3. Tang P. T., BechNielsen G., Moller P. Molybdate based passivation of zinc. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, vol. 75, no. 4, pp. 144–148.
4. 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.
5. Matys V. G., Ivanova N. P., Ashuyko V. A., Novikova L. N. Protection properties of conversion coatings on zinc in the molybdate-phosphate and molybdate-vanadate solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geoecology, 2019, no. 1, pp. 90–102 (In Russian).
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. 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.
8. Trumble W. P., Lawless P. T. Molybdenum phosphate based corrosion resistant conversion coatings. Patent USA, no. 6162508, 2000.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.



13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Liu D., Yang Z., Wang Z., Zhang C. Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 7, pp. 2328–2334.
22. Lewis O. D., 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.
23. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no. 24, pp. 10160–10167.
24. Shkirskiy V., Keil P., Hintze-Bruening H., Leroux F., Stimpfling T., Dragoie D., Ogle K., Volovitch P.  $\text{MoO}_4^{2-}$  as a soluble inhibitor for Zn in neutral and alkaline solutions. *Corrosion Science*, 2015, vol. 99, no. 3, pp. 31–41.
25. 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.
26. Veysaga G., Matys V. G., Ashuyko V. A., Akulich N. E., Jönsson-Niedziółka M. Protection properties of conversion coatings prepared on zinc in the vanadate passivation solution with addition of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geoecology, 2018, no. 1, pp. 104–113 (In Russian).
27. 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.
28. 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.
29. Keping H., Jingli F. Colour Conversion Coatings on Zinc. *Transactions of the IMF*, 1996, vol. 74, no. 1, pp. 36–38.
30. 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.

### 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

**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 Genrihovich** – 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

**Ashuiko Valeriy Arcadevich** – 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 22.04.2019*