

УДК 621.793:620.197

**В. Г. Матыс, А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук,
В. В. Поплавский, С. С. Мисюкевич, В. А. Ашуйко**
Белорусский государственный технологический университет

ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСОКАТИОНЫ ЦИРКОНИЯ

Цель исследования – разработка экологически безопасной бесхромовой технологии пассивации гальванических цинковых покрытий. Пассивация гальванических цинковых покрытий проводилась из растворов на основе экологически безопасных соединений циркония и кремния. Изучалось влияние состава раствора и времени пассивации на защитно-декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий с использованием дробного факторного эксперимента 2^{5-2} . Защитные свойства конверсионных покрытий изучены методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии в 3%-ном растворе NaCl. Токи и потенциалы коррозии покрытий определялись путем аппроксимации поляризационных кривых с использованием модели, учитывающей реакции катодного восстановления кислорода, ионизации цинка и образования пленки оксида цинка. Полученные покрытия были равномерными, окраска варьировалась от бесцветной до темно-коричневой. Наибольший эффект на блокирующие свойства покрытий оказывают концентрация оксокатионов циркония, время пассивации и смешанный эффект pH раствора и типа окислителя. Также значимый эффект на потенциал и токи коррозии оказывает концентрация соединения кремния. Увеличение концентраций оксокатионов циркония, соединения кремния и времени пассивации повышает защитные свойства покрытий. Влияние pH раствора на защитные свойства зависит от типа окислителя. В присутствии $K_2S_2O_8$ с увеличением pH защитные свойства повышаются, а в присутствии H_2O_2 – снижаются.

Ключевые слова: цинк, цирконий, пассивация, конверсионное покрытие, коррозия.

**V. G. Matys, A. V. Tarasevich, Ye. Yu. Poleshchuk,
V. V. Poplavskiy, S. S. Misyukevich, V. A. Ashuyko**
Belarusian State Technological University

PASSIVATION OF ELECTROGALVANIZED STEEL IN SOLUTIONS CONTAINING ZIRCONIUM OXOCATIONS

The purpose of the work is development of environmentally safe chromium free technology of passivation of galvanic zinc coatings. The galvanized steel was passivated using solutions based on environmentally friendly compounds of zirconium and silicon. The effect of the composition of the solution and the time of passivation on the protective-decorative properties of the prepared conversion coatings was studied by means the fractional factor experiment 2^{5-2} . The protective properties of conversion coatings have been studied by the drop method and electrochemical method of linear voltammetry in the solution 3% NaCl. The corrosion current and corrosion potential of coatings were determined by fitting the polarization curves using a model that takes into account the cathodic oxygen reduction reaction, the zinc dissolution reaction and the formation of zinc oxide film. The resulting coatings were uniform, the color ranged from colorless to dark brown. The concentration of zirconium oxocations, the time of passivation and the mixed effect of the solution pH and the type of oxidizer have the greatest effect on the blocking properties of coatings. The concentration of silicon compound also has a significant effect on the corrosion current and corrosion potential of the conversion coatings. The increase of concentrations of zirconium oxocations, silicon compounds and passivation time increases the protective properties of coatings. The effect of the solution pH on the protective properties depends on the type of oxidizer. In the presence of $K_2S_2O_8$, the protective properties increase with the increase of pH, but in the presence of H_2O_2 the protective properties increase with the decrease of pH.

Key words: zinc, zirconium, passivation, conversion coating, corrosion.

Введение. Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают операции пассивации, которая обеспечивает требуемые декоративные свойства покрытия и кратковременную защиту от коррозии с сохранением декоративных свойств. Пассивация представляет

собой химическую обработку гальванического цинка погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка или оцинкованного изделия формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой природы, в состав которого входит как цинк, так и

активные компоненты раствора. Долгое время для пассивации использовали растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия с хорошими декоративными свойствами. Но соединения шестивалентного хрома, относящиеся к первому 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 хрома (III). Однако при некоторых условиях эксплуатации оцинкованных изделий возможно окисление соединений хрома (III) в соединения хрома (VI), поэтому в этих случаях для пассивации нужно использовать растворы, не содержащие вообще соединений хрома. Таким образом, задачи разработки экологичных бесхромовых растворов пассивации цинковых покрытий являются актуальными.

В качестве альтернативы хроматам можно использовать молибдаты [1–16] или ванадаты [17–20], которые, обладая окислительными свойствами, могут проявлять ингибирующий эффект. Но молибдатные конверсионные покрытия на цинке значительно уступают по защитной способности хроматным конверсионным покрытиям [21]. 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 [22]. Для повышения коррозионной стойкости молибдатных покрытий в растворы пассивации вводят фосфаты [2, 21] либо добавки ионов переходных металлов [1]. Но получаемое при этом возрастание защитных свойств покрытий незначительно. Покрытия, полученные из ванадатных растворов, потенциально не будут являться экологически безопасными, поскольку соединения ванадия (V), так же как и соединения хрома (VI), относятся к первому классу опасности.

Также в качестве активных компонентов растворов для формирования конверсионных покрытий на цинке используют соединения титана и циркония [23–30]. Конверсионные покрытия с использованием соединений титана и циркония были одной из первых альтернатив хроматным конверсионным покрытиям, кото-

рые наносились на алюминиевые сплавы как подслои перед окрашиванием [31]. Для пассивации цинка использование соединений титана и циркония мало изучено. Наибольшая часть исследований направлена на изучение Ti/Zr-содержащих конверсионных покрытий на горячеоцинкованной стали, используемых как подслои для окрашивания [23, 25, 28, 29, 32–35], способствующий лучшей адгезии лакокрасочного покрытия и повышению антикоррозионных свойств на границе лакокрасочного покрытия с поверхностью металла. Ti/Zr-содержащие конверсионные покрытия для пассивации гальванически осажденных цинковых покрытий изучали в работах [26, 27, 36–39]. Все составы растворов для получения Ti/Zr-конверсионных покрытий имеют кислую среду и содержат фторид-ионы, а Ti и Zr находятся в растворах в виде фторидных комплексов, чаще всего TiF_6^{2-} и ZrF_6^{2-} соответственно. Механизм формирования конверсионных покрытий из таких растворов изучен достаточно хорошо [24, 28, 30, 35], особенно на поверхности алюминия и его сплавов. Этот механизм можно представить следующим образом. Фторид-ионы растворяют оксидную пленку на поверхности металла. Затем происходит растворение самого металла преимущественно под действием ионов водорода, что сопровождается выделением молекулярного водорода и подщелачиванием среды вблизи поверхности. В результате подщелачивания у поверхности начинают осаждаться гидроксиды металлов. Преимущественно будет осаждаться гидроксид цинка, а также оксиды титана и циркония, образующиеся в результате гидролиза фторидных комплексов. Изучение профиля распределения элементов по толщине покрытия методом РФЭС [28, 30, 32] показало, что толщина получаемого конверсионного покрытия невелика и составляет в большинстве случаев 10–30 нм. Исследование профиля распределения элементов по толщине покрытия методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда [29] показало, что толщина конверсионных Zr-содержащих покрытий может достигать 100 нм.

В патентах [38, 39] для пассивации гальванического цинка предлагается использовать растворы, содержащие три компонента: соединения оксокаатионов TiO^{2+} , ZrO^{2+} или VO^{2+} ; соединения, содержащие гексафторокомплексы SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} или ZrF_6^{2-} ; окислитель H_2O_2 . Утверждается [39], что защитные свойства получаемых покрытий в камере соляного тумана могут достигать более 160 ч до белой коррозии.

Целью данной работы было получение на гальваническом цинке конверсионных покрытий из экологически безопасных растворов на

основе соединений циркония, не содержащих соединений хрома, и исследование защитных свойств полученных покрытий. В качестве основы растворов для получения конверсионных покрытий на гальваническом цинке использовался трехкомпонентный состав, подобный составу в патенте [39]. Использовались следующие компоненты: нитрат оксоциркония, гексафторосиликат натрия и окислитель пероксид водорода или пероксодисульфат калия. Защитные свойства покрытий исследованы в зависимости от концентраций компонентов, pH раствора и времени пассивации.

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 P240, P600 и P1500. Затем образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности стали погружением на 0,5 мин в раствор 10%-ной HCl.

Гальваническое осаждение цинка производилось из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 (Atotech, ООО «Химметалтрейд», Беларусь). Толщина осаждаемого цинка составляла 9 мкм. Осаждение велось при комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм².

После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO₃ (10 г/л) на 3–5 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.

Кислотность всех растворов доводилась до требуемой величины pH добавлением H₂SO₄(конц) или 20%-ным NaOH. Для приготовления всех растворов использовались реактивы марки «хч» или «чда».

Конверсионное покрытие получали при комнатной температуре (~18°C) погружением образцов в раствор пассивации. В качестве варьируемых факторов процесса пассивации было выбрано 5 факторов: концентрации нитрата оксоциркония ZrO(NO₃)₂ и гексафторосиликата натрия Na₂SiF₆; pH раствора; время пассивации и тип окислителя (H₂O₂ или K₂S₂O₈). Для изучения влияния факторов ставился дробный факторный эксперимент 2⁵⁻² [40] с матри-

цей планирования в кодированных значениях факторов (x_i), представленной в табл. 1. В соответствии с этим планом каждый фактор варьировался на двух уровнях. Значения верхнего и нижнего уровней факторов и расшифровка обозначений факторов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента 2⁵⁻²

№ опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1	1	-1	-1	-1	1
2	-1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	1	1
4	1	-1	1	1	-1
5	1	1	1	-1	1
6	-1	1	1	-1	-1
7	1	1	-1	1	-1
8	-1	-1	1	1	1

Значения варьируемых факторов для концентраций компонентов, времени пассивации и pH растворов выбраны на основе анализа литературных данных. Согласно [39], хорошие конверсионные покрытия получаются, если раствор включает в себя: примерно 10⁻³ моль/л оксокатионов ZrO²⁺; приблизительно 10⁻² моль/л анионов SiF₆²⁻ и 10⁻¹ моль/л окислителя. В нашей работе концентрация H₂O₂ составляла 0,7 моль/л, а концентрация K₂S₂O₈ – 0,07 моль/л. Более низкие концентрации перексодисульфата было решено использовать в исследованиях, поскольку для практического использования 0,7 М раствор K₂S₂O₈ слишком концентрированный, что негативно скажется на очистке сточных вод.

Таблица 2

Варьируемые факторы и их значения

Факторы		Значения	
Усл. обозн.	Название	Верхн. уровень +1	Нижн. уровень -1
x_1	pH	4	2
x_2	Тип окислителя	K ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂
x_3	C(ZrO(NO ₃) ₂), моль/л	0,01	0,004
x_4	C(Na ₂ SiF ₆), моль/л	0,05	0,01
x_5	Время пассивации, с	90	30

Поскольку процесс пассивации является сильно зависимым от pH раствора [30], то можно ожидать, что двухфакторные эффекты, смешанные с эффектом pH (x_1), могут быть большими. Поэтому для эффекта x_4 было выбрано генерирующее соотношение из факторов x_2 (тип окислителя) и x_3 (концентрация ZrO(NO₃)₂):

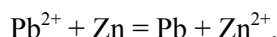
$$x_4 = -x_2 \cdot x_3. \quad (1)$$

Для эффекта x_5 выбрано соотношение, соответствующее эффекту второго порядка, который по определению должен быть минимальным:

$$x_5 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (2)$$

Защитные свойства полученных покрытий на гальванически оцинкованной стали исследовались методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии. Исследования коррозионной устойчивости проводились 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 (τ) 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 τ 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 9 параллельных определений τ .

Методом линейной вольтамперометрии получали поляризационные кривые в растворе 3%-ного (мас.) 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 ~10 мин до установления постоянного значения потенциала. При этом регистрировалась зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени. Затем проводился 1 цикл поляризации образца методом линейной вольтамперометрии от начального потенциала –1300 мВ со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении до достижения анодной плотности тока 1,5–2,5 А/см². Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000». Для каждого опыта (табл. 1) было получено по 2 образца и 2 поляризационные кривые.

Декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий были хорошими. Покрытия получались преимущественно равномерными, светлыми, блестящими. Окраска их была в основном бесцветной со слабовыраженным радужным, желтым или фиолетовым оттенком (табл. 3).

Таблица 3

Внешний вид покрытий

№ опыта	Описание внешнего вида			
	однородность	тон	блеск	цвет
1	–	светл.	–	бесцв. радужн.
2	+	светл.	+	бесцв. радужн.
3	+	светл.	+	бесцв. радужн.
4	–	темн.	–	темно-желт.
5	+	светл.	–	бесцв. фиолет.
6	–	светл.	+	светло-желт.
7	+	темн.	+	темно-желт.
8	+	светл.	+	бесцв.

Метод капли. Результаты изучения влияния исследуемых факторов на блокирующие свойства покрытий представлены на рис. 1.

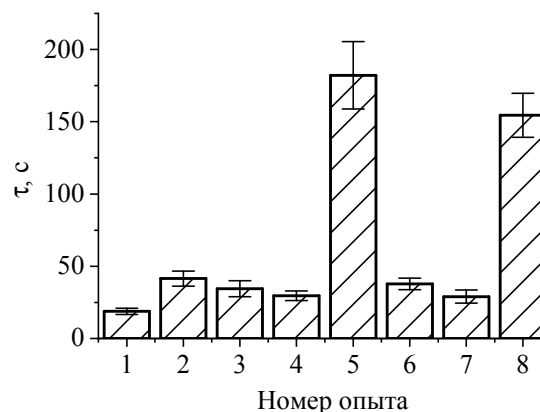
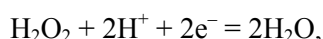


Рис. 1. Блокирующие свойства конверсионных покрытий. Составы растворов и условия получения покрытий соответствуют номеру опыта в табл. 1

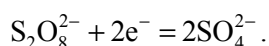
Наибольшими блокирующими свойствами отличаются покрытия, полученные в опытах 5 и 8, которые соответствуют верхним уровням факторов x_3 (концентрация $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) и x_5 (время пассивации). Обработка результатов на основе линейной модели с учетом эффектов взаимодействия факторов дает следующую зависимость:

$$\tau = 66 + 5x_2 + 35x_3 - 4x_4 + 32x_5 + 36x_1x_2 + 6x_1x_3. \quad (3)$$

Случайная ошибка для коэффициентов уравнения при уровне значимости 0,05 составляла 3,2. Поскольку процесс получения конверсионного покрытия связан с протеканием реакций гидролиза, которые являются сильно рН-зависимыми, влияние рН раствора должно быть большим. Однако наблюдаемый эффект рН раствора (фактор x_1) оказался незначим, в то время как смешанный эффект факторов x_1 (рН раствора) и x_2 (тип окислителя) оказался самым большим, больше, чем линейные эффекты. Это можно объяснить различной зависимостью от рН процессов восстановления окислителей. Так, H_2O_2 восстанавливается с участием ионов H^+ :



а пероксодисульфат – без участия ионов H^+ :



По коэффициентам линейной модели (3) можно заключить, что при использовании окислителя H_2O_2 блокирующие свойства покрытия возрастают с уменьшением рН раствора, тогда как в случае $K_2S_2O_8$, наоборот, блокирующие свойства возрастают с увеличением рН раствора. Усредненный эффект рН на время τ составляет примерно 36 с на единицу рН. Вторым по значимости эффектом является концентрация $ZrO(NO_3)_2$: с увеличением концентрации от 0,004 до 0,010 М время τ увеличивается в среднем на 70 с. Третьим по величине влияния на блокирующие свойства покрытия оказалось время пассивации. В среднем с увеличением времени пассивации на 30 с время τ возрастает на 32 с.

Значительно меньшее влияние на блокирующие свойства покрытий оказывают линейные эффекты факторов x_2 (тип окислителя) и x_4 (концентрация Na_2SiF_6), а также смешанный эффект факторов x_1 и x_3 (рН и концентрация $ZrO(NO_3)_2$). Однако, благодаря большому числу параллельных опытов, используемых для определения времени τ , эти эффекты являются значимыми. В среднем при использовании окислителя $K_2S_2O_8$ время τ было выше на 10 с, чем при использовании окислителя H_2O_2 . Усредненный эффект от увеличения концентрации Na_2SiF_6 оказался отрицательным: при увеличении концентрации Na_2SiF_6 с 0,01 до 0,05 М время τ уменьшилось в среднем на 8 с. Смешанный эффект является положительным, что можно интерпретировать двояко. С одной стороны, при высокой концентрации $ZrO(NO_3)_2$ с увеличением рН раствора время τ увеличивается, а при низкой концентрации – уменьшается в среднем на 6 с на единицу рН. С другой стороны, при высоком рН время τ увеличивается, а

при низком – уменьшается с увеличением концентрации $ZrO(NO_3)_2$, причем величина эффекта составляет 12 с при увеличении концентрации с 0,004 до 0,010 М.

Необходимо отметить, что оценки коэффициентов модели для дробного факторного эксперимента всегда являются смешанными [40]: линейные эффекты смешаны с эффектами взаимодействия факторов. Для использованного плана эксперимента с генерирующими соотношениями (1) и (2) система смешивания эффектов достаточно сложная и выглядит так:

$$\begin{aligned} b_1 &\rightarrow \beta_1 - \beta_{45} + \beta_{235} - \beta_{1234}; \\ b_2 &\rightarrow \beta_2 - \beta_{34} + \beta_{135} - \beta_{1245}; \\ b_3 &\rightarrow \beta_3 - \beta_{24} + \beta_{125} - \beta_{1345}; \\ b_4 &\rightarrow \beta_4 - \beta_{23} - \beta_{15} + \beta_{12345}; \\ b_5 &\rightarrow \beta_5 - \beta_{14} + \beta_{123} - \beta_{2345}; \\ b_{12} &\rightarrow \beta_{12} + \beta_{35} - \beta_{134} - \beta_{245}; \\ b_{13} &\rightarrow \beta_{13} + \beta_{25} - \beta_{124} - \beta_{345}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь линейные эффекты факторов смешаны с эффектами взаимодействия первого, второго, третьего и четвертого порядков, а эффекты взаимодействия первого порядка смешаны друг с другом и с эффектами второго порядка. Если эффектами взаимодействия второго и более высоких порядков можно пренебречь, то эффектами взаимодействия первого порядка в нашем случае, видимо, пренебречь нельзя, поскольку значение коэффициента b_{12} (3) оказалось очень большим, больше, чем линейные эффекты. Поэтому к интерпретации влияния эффектов факторов на величину отклика следует относиться осторожно.

Электрохимический метод. Исследование защитных свойств покрытий методом линейной вольтамперометрии проводилось по двум параллельным опытам. Перед снятием поляризационных кривых образцы выдерживались в рабочем растворе 3%-ного NaCl в течение 300 с, при этом фиксировалась зависимость потенциала разомкнутой цепи ($E_{p.c.}$) от времени (рис. 2).

После 10 мин $E_{p.c.}$ устанавливались в диапазоне от $-1,02$ до $-0,97$ В. При этом наибольшие изменения потенциала отмечались в первые 2 мин. Более положительные значения $E_{p.c.}$ характерны для более запассивированной поверхности, что указывает на потенциально более высокую коррозионную устойчивость. Для некоторых покрытий (кривые 3, 4, 8 на рис. 2) в первые 5–10 с (вставка на рис. 2) происходило резкое уменьшение $E_{p.c.}$ с последующим плавным возрастанием. Это может указывать на то, что в первые 5–10 с после погруже-

ния образцов в 3%-ный NaCl происходит рост скорости коррозии цинка, а затем поверхность постепенно пассивируется, что сопровождается возрастанием $E_{p.c.}$.

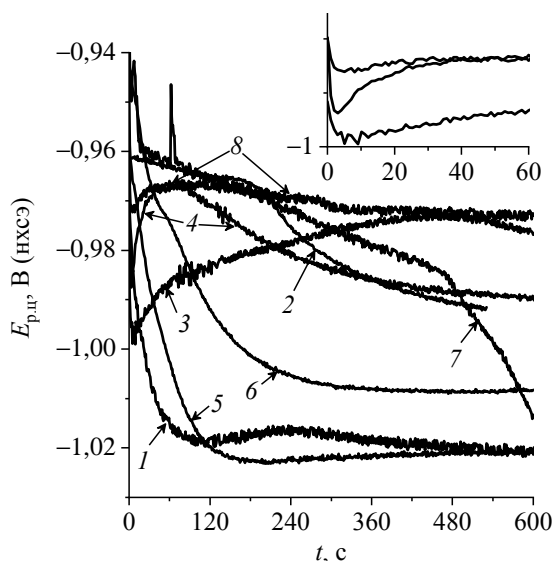


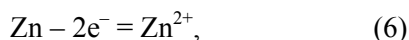
Рис. 2. Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени в 3%-ном NaCl для конверсионных покрытий, полученных в опытах № 1–8 (табл. 1)

Изучение зависимости $E_{p.c.}$ установившегося после 600 с. от исследуемых факторов (табл. 1 и 2) показало, что значимый (уровень значимости 0,05) эффект оказывает только фактор x_4 (концентрация Na_2SiF_6):

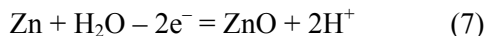
$$E_{p.c.} = -0,995 + 0,012x_4. \quad (5)$$

Согласно уравнению (5), увеличение концентрации Na_2SiF_6 с 0,01 до 0,05 М повышает $E_{p.c.}$ в среднем на 24 мВ.

Поляризационные кривые образцов в полупологарифмических координатах (рис. 3) часто имели необычную форму, которая определяется наличием максимумов тока при потенциалах от -1,2 до -1,1 В (врезка на рис. 3). Эти максимумы тока могут быть связаны с образованием на поверхности цинка пленки оксида цинка в процессе поляризации электродов в анодном направлении [41]. С целью более точного определения параметров коррозионного процесса проводилась аппроксимация поляризационных кривых на основании модели [41], учитывающей анодную ионизацию цинка:



образование пленки оксида цинка:



и катодный процесс восстановления молекулярного кислорода:

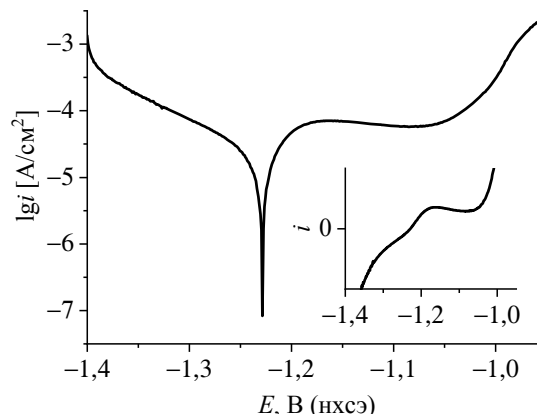
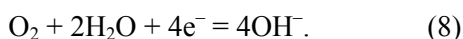


Рис. 3. Типичная поляризационная кривая образцов гальванического цинка с конверсионными покрытиями; 3 %-ный NaCl; 1 мВ/с

Зависимость плотности тока ионизации цинка от потенциала описывается уравнением, аналогичным уравнению Тафеля:

$$i_{Zn}(E) = i_{Zn}^0 e^{\frac{E-E_{Zn}^0}{b_{Zn}}}, \quad (9)$$

где i_{Zn}^0 – плотность тока обмена процесса ионизации цинка, А/см²; E_{Zn}^0 – равновесный потенциал цинкового электрода, В; b_{Zn} – тафелевский коэффициент реакции (6), В.

Процесс формирования пленки оксида цинка проявляется на поляризационных кривых в виде пика тока. При поляризации в анодном направлении по достижении потенциала процесса образования оксида цинка (7) начинается рост анодного тока, но по мере блокирования поверхности образующимся оксидом цинка рост тока замедляется, достигает максимума и уменьшается до нуля, когда поверхность полностью покрывается оксидом. Для описания подобных максимумов в аналитической химии чаще всего используют бигауссовую кривую, которую в нашем случае можно описать следующим уравнением [41]:

$$i_{ZnO}(E) = \begin{cases} i_{ZnO}^p e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E-E_{ZnO}^p}{s_1} \right)^2}, & E \leq E_{ZnO}^p \\ i_{ZnO}^p e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E-E_{ZnO}^p}{s_2} \right)^2}, & E > E_{ZnO}^p \end{cases}, \quad (10)$$

где i_{ZnO}^p – плотность тока в максимуме, А/см²; E_{ZnO}^p – потенциал максимума, В; s_1 и s_2 – параметры, характеризующие ширину «левого» и «правого» плеча максимума, В.

Поскольку концентрация растворенного кислорода в воде невелика, а потенциал цинкового электрода достаточно отрицательный по

сравнению с равновесным потенциалом реакции (8), то для описания зависимости плотности тока катодного восстановления кислорода от потенциала использовано уравнение смешанной кинетики:

$$i_{O_2}(E) = \frac{i_{lim} \cdot i_{O_2}^0 e^{\frac{E-E_{O_2}^0}{b_{O_2}}}}{i_{lim} + i_{O_2}^0 e^{\frac{E-E_{O_2}^0}{b_{O_2}}}}, \quad (11)$$

где i_{lim} – предельная диффузионная плотность тока восстановления кислорода, A/cm^2 ; $i_{O_2}^0$ – плотность тока обмена реакции (8), A/cm^2 ; $E_{O_2}^0$ – равновесный потенциал реакции восстановления кислорода, В; b_{O_2} – тафелевский коэффициент реакции (8), В.

Принимая во внимание, что анодный ток – положительный, а катодный – отрицательный, общую плотность тока выразим следующим уравнением:

$$i(E) = i_{Zn}(E) + i_{ZnO}(E) - i_{O_2}(E). \quad (12)$$

При аппроксимации поляризационных кривых по уравнениям (9)–(12) равновесные потенциалы реакций (6) и (8) рассчитывали по уравнению Нернста, принимая в расчетах концентрации ионов Zn^{2+} и OH^- пренебрежимо малыми и равными 10^{-6} моль/л:

$$E_{Zn}^0 = -1,14 \text{ В}; \quad E_{O_2}^0 = 0,258 \text{ В}. \quad (13)$$

Для аппроксимации поляризационных кривых по данной модели требуется подобрать много параметров реакций, входящих в уравнения (9)–(11). Чтобы облегчить процедуру аппроксимации и исключить взаимозависимость параметров тафелевский коэффициент реакции (8) фиксировали на постоянном уровне. Его величина рассчитывалась в соответствии с основными положениями теории замедленного разряда [42] и принималась равной 0,052. Также иногда фиксировались предельная диффузионная плотность тока и параметры s_1 и s_2 из уравнения (10):

$$i_{lim} = 10^{-3} \text{ A/cm}^2; \quad s_1 = s_2 = 0,02 \text{ В}. \quad (14)$$

Пример результатов аппроксимации поляризационной кривой на основе представленной выше модели можно видеть на рис. 4 в координатах $i - E$ и на рис. 5 в полулогарифмических координатах. На данных рисунках представлено разложение поляризационной кривой на частные кривые процессов (6)–(8).

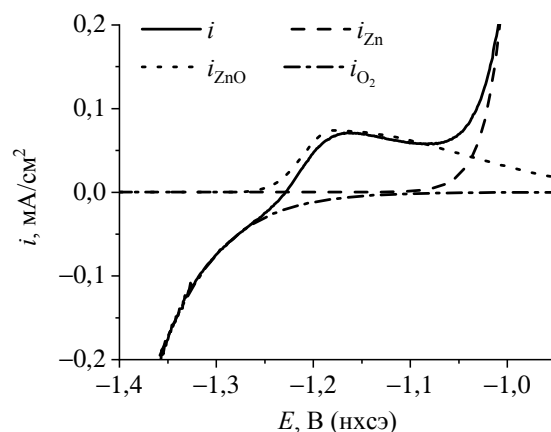


Рис. 4. Аппроксимация поляризационной кривой на основе уравнений (9)–(11)

Токи и потенциалы коррозии определялись как точки пересечения поляризационных кривых процесса ионизации цинка и процесса катодного восстановления кислорода (рис. 5).

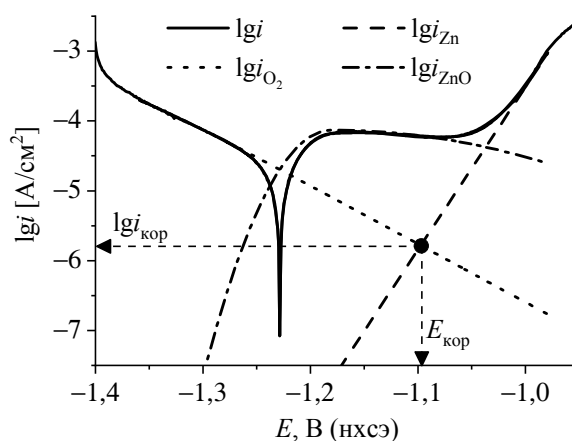


Рис. 5. Аппроксимация поляризационной кривой на основе уравнений (9)–(11) и определение токов и потенциалов коррозии

Определенные таким образом потенциалы (E_{kop}) и логарифмы плотности тока коррозии ($lg i_{kop}$) для покрытий, полученных в опытах № 1–8 (табл. 1), представлены в табл. 4. Для анализа влияния исследуемых факторов на параметры защитной способности покрытий рассчитывались коэффициенты линейной модели с эффектами взаимодействия факторов и проверялась их значимость по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05. К сожалению, при построении линейной модели для логарифма плотности тока коррозии все коэффициенты оказались незначимыми. Это может быть связано с низкой воспроизводимостью самих поляризационных кривых и получаемых из них параметров, а также со сложным характером процессов коррозии цинка в 3 %-ном растворе NaCl и необходимостью использовать сложные

модели для описания поляризационных кривых. Поэтому были предприняты попытки определения из поляризационных кривых других параметров для характеристики защитной способности покрытий, которые показали бы значимые эффекты влияния исследуемых факторов. Такими параметрами оказались: $\rho_{i,p.c} = -\lg i(E_{p.c})$ – отрицательный логарифм плотности тока ионизации цинка при потенциале разомкнутой цепи; E_i – потенциал при некоторой заданной плотности тока анодного растворения цинка (в частности, была выбрана плотность тока $3,16 \cdot 10^{-4}$ А/см², соответствующая $\lg i = -3,5$). Значения этих параметров представлены в табл. 4.

Таблица 4
Параметры защитной способности конверсионных покрытий, определенные из поляризационных кривых

№ опыта	$\lg i_{кор}$	$E_{кор}$, В	$\rho_{i,p.c}$	E_i , В
1	-5,544	-1,098	3,665	-0,999
2	-5,333	-1,112	3,490	-0,996
3	-5,373	-1,100	3,265	-0,986
4	-5,367	-1,097	3,700	-0,990
5	-5,081	-1,107	4,420	-0,940
6	-4,329	-1,067	3,695	-0,995
7	-5,343	-0,994	5,145	-0,922
8	-5,999	-0,953	5,115	-0,897

При построении функции отклика для потенциала коррозии (мВ) значимыми оказался эффект фактора x_4 и смешанные эффекты x_1x_2 и x_1x_3 :

$$E_{кор} = -1066 + 30x_4 + 24x_1x_2 - 38x_1x_3. \quad (15)$$

Возрастание концентрации Na_2SiF_6 (x_4) с 0,01 до 0,05 М в среднем увеличивает потенциал коррозии на 60 мВ. Эффект рН раствора на потенциал коррозии зависит от типа окислителя: при окислителе H_2O_2 потенциал коррозии увеличивается с понижением рН, а при окислителе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – увеличивается с повышением рН. Величина эффекта составляет приблизительно 24 мВ на единицу рН. Наибольший эффект на потенциал коррозии оказывает смешанный эффект факторов x_1 (рН раствора) и x_3 (концентрация $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$). Этот эффект можно интерпретировать следующим образом: при низких рН потенциал коррозии растет с увеличением концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, а при высоких рН – растет с уменьшением концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.

Линейная модель для логарифма плотности тока ионизации цинка при потенциале разомкнутой цепи имеет следующий вид:

$$\rho_{i,p.c} = 4,062 + 0,244x_4 + 0,481x_1x_2 - 0,343x_1x_3. \quad (16)$$

В данном случае значимыми оказались те же эффекты, что и для потенциала коррозии. Параметр $\rho_{i,p.c}$ качественно характеризует защитную способность покрытий, так же как и потенциал коррозии: с увеличением данного показателя защитная способность покрытия увеличивается.

Для потенциала начала анодного растворения цинка (E_i) значимыми оказываются 5 эффектов: линейные эффекты факторов x_3 , x_4 и x_5 и смешанные эффекты. Уравнение для E_i (мВ) имеет вид

$$E_i = -965 + 10x_3 + 17x_4 + 10x_5 + 27x_1x_2 - 12x_1x_3. \quad (17)$$

Качественно большая часть эффектов факторов для E_i согласуется с эффектами рассмотренных выше параметров защитной способности. Так, увеличение концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (x_3) и времени пассивации (x_5) смещает потенциал E_i в анодную область, что соответствует возрастанию защитных свойств покрытий, так же как и для параметра τ в уравнении (3). Увеличение концентрации Na_2SiF_6 (x_4) увеличивает E_i и защитные свойства покрытия, что согласуется с другими электрохимическими показателями защитной способности (уравнения (5), (15) и (16)), но не согласуется с методом капли (уравнение (3)). Смешанный эффект рН раствора (x_1) и типа окислителя (x_2) согласуется с большинством показателей защитной способности не только качественно, но и количественно, оказываясь наиболее значимым. Смешанный эффект рН раствора (x_1) и концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (x_3) согласуется с электрохимическими показателями (уравнения (15) и (16)) и противоречит методу капли (уравнение (3)).

Чтобы обобщить и сопоставить результаты изучения влияния исследуемых факторов на различные показатели защитной способности, сравним коэффициенты Стьюдента, рассчитываемые для оценки значимости эффектов факторов для различных показателей (табл. 5). Критическое значение коэффициента Стьюдента при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы 8 составляло 2,3. Значимыми признавались те эффекты, для которых значения коэффициента Стьюдента больше критического. В табл. 5 значимые эффекты факторов выделены полужирным шрифтом. В последней ее строке приведена сумма коэффициентов Стьюдента по всем показателям, которая характеризует суммарно величину эффекта фактора на защитную способность покрытия.

Таблица 5
Коэффициенты Стьюдента для эффектов факторов различных показателей защитной способности покрытий

Показатель	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1x_2	x_1x_3
τ	-0,7	3,0	22	-2,5	20	22	3,7
$E_{p.c}$	-2,0	-1,0	-1,2	3,6	0,7	0,5	-0,4
$E_{кор}$	-1,3	-0,2	1,6	4,7	0,2	3,9	-6,0
$Pi_{p.c}$	1,6	0,7	1,6	2,3	0,5	4,5	-3,2
E_i	0,7	1,2	2,5	4,1	2,5	6,5	-3,0
Σ	-	3,0	25	12	23	37	-9

Из всех электрохимических показателей защитной способности в наибольшей степени согласуется с показателем τ метода капли потенциал начала ионизации цинка (E_i). Это подтверждается также расчетом коэффициента парной корреляции между средними значениями данных показателей, полученных в опытах № 1–8 табл. 1. Рассчитанный коэффициент парной корреляции составил 0,68 с достаточно низким допустимым уровнем значимости 0,065.

Заключение. Изучено влияние состава растворов и условий пассивации гальванического цинка на показатели защитной способности по-

лучаемых конверсионных покрытий с использованием дробного факторного эксперимента. Показатели защитной способности покрытий определяли двумя методами: методом капли и электрохимическим.

Из анализа полученных результатов (табл. 5) можно сделать следующие выводы: 1) наибольшее влияние на защитную способность покрытий оказывает смешанный эффект факторов x_1 и x_2 , отражающий различное влияние pH раствора в присутствии различных окислителей: в присутствии H_2O_2 защитные свойства покрытий возрастают с уменьшением pH раствора, а в присутствии $K_2S_2O_8$ – возрастают с увеличением pH раствора; 2) все значимые эффекты для электрохимических показателей качественно согласуются между собой; 3) согласно электрохимическим показателям, значительный положительный эффект на защитную способность оказывает концентрация Na_2SiF_6 (x_4), тогда как в методе капли этот фактор оказывает минимальный отрицательный эффект; 4) вторым и третьим факторами по величине влияния на защитную способность покрытий являются соответственно концентрация $ZrO(NO_3)_2$ и время пассивации, с увеличением которых защитные свойства покрытий возрастают.

Литература

1. Матыс В. Г., Ашуйко В. А., Новикова Л. Н. Конверсионные покрытия на цинке, полученные из молибдат-фосфатных растворов с добавками ионов переходных металлов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 2. С. 127–136.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // Corrosion Science. 2006. Vol. 48, no 1. P. 154–164.
6. SVET investigation into use of simple molybdate passivation treatments on electrodeposited zinc coatings / O. D. Lewis [et al.] // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2006. Vol. 84, no. 4. P. 188–195.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions // Applied Surface Science. 2012. Vol. 258, no 24. P. 10160–10167.
12. Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions / O. D. Lewis [et al.] // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2010. Vol. 88, no. 2. P. 107–116.
13. 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.

14. The molybdate-zinc conversion process / C. G. Da Silva [et al.] // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51, no. 1. P. 151–158.
15. 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.
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. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} / Г. Вейсага [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2018. № 1. С. 104–113.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects / S. Thomas [et al.] // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 69. P. 11–22.
23. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods / R. Berger [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202, no 2. P. 391–397.
24. Wilson B., Fink N., Grundmeier G. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 51, no 15. P. 3066–3075.
25. Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium / S. Le Manchet [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205, no 2. P. 475–482.
26. Szczygieł B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 129, no 3. P. 1126–1131.
27. Winiarski J., Masalski J., Szczygieł B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 236, no 3. P. 252–261.
28. Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment / V. Saarimaa [et al.] // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 07, no 2. P. 28–41.
29. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel / P. Puomi [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 115, no 1. P. 79–86.
30. Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules / L. I. Fockaert [et al.] // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 423. P. 817–828.
31. Knudsen O. O., Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. Second Edition. London: CRC Press, 2017. 255 p.
32. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets / T. Lostak [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 305. P. 223–230.
33. Le Manchet S., Verchère D., Landoulsi J. Effects of organic and inorganic treatment agents on the formation of conversion layer on hot-dip galvanized steel: An X-ray photoelectron spectroscopy study // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520, no 6. P. 2009–2016.
34. Barbucci A., Delucchi M., Cerisola G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets // *Progress in Organic Coatings*. 1998. Vol. 33, no 2. P. 131–138.
35. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces / P. Taheri [et al.] // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 356. P. 837–843.
36. Phosphate-Free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H_2O_2 Additive / A. Payami-Golhin [et al.] // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 829. P. 436–440.
37. Zhu L. Q., Yang F., Huang H. J. Investigation of formation process of the chrome-free passivation film of electrodeposited zinc // *Chinese Journal of Aeronautics*. 2007. Vol. 20, no 2. P. 129–133.

38. Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings: pat. 9005373B2 USA / Z. Starkbaum, L. Bedrnik, K. Schwarz, B. Dingwerth; Atotech Deutschland GmbH No 13/394362; publish 14.04.2015. URL: <https://patents.google.com/patent/US9005373/ko> (accessed: 11.11.2019).

39. Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces: pat. 8764916B2 USA / H. Donsbach, U. Hofmann, J. Unger; Atotech Deutschland GmbH No 12/593632; publish 01.07.2014. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fmetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&=1&f=G&l=50&s1=8764916.PN.&OS=PN/8764916&RS=PN/8764916> (accessed: 11.11.2019).

40. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. 2-е изд. М.: Наука, 1976. 279 с.

41. 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.

42. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия: учебник для вузов. М.: Химия, 2001. 624 с.

References

1. Matys V. G., Ashuyko V. A., Novikova L. N. Conversion coatings on zinc, prepared from molybdenum-phosphate solutions with additives of transition metal ions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geocology, 2019, no. 2, pp. 127–136 (In Russian).

2. 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 Geocology, 2019, no. 1, pp. 90–102 (In Russian).

3. 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.

4. 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.

5. Song Y. K., Mansfeld F. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, no. 1, pp. 154–164.

6. 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 Institute of Metal Finishing*, 2006, vol. 84, no. 4, pp. 188–195.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. Akulich N. E., Zharskiy I. M., Ivanova N. P. Corrosion properties and protective capabilities of the conversion coatings based on the sodium molybdate. *Sviridovskiye chteniya: sb. st.* [Sviridov Readings: A Collection of Papers], 2016, no. 12, pp. 32–39 (In Russian).

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

12. 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 Institute of Metal Finishing*, 2010, vol. 88, no. 2, pp. 107–116.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

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. 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 Zn^{2+} and Fe^{2+} -ions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 2, Chemical Technologies, Biotechnologies and Geoecology, 2018, no. 1, pp. 104–113 (In Russian).
18. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 503–510.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Berger R., Bexell U., Mikael Grehk T., Hörnström S. E. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 202, no. 2, pp. 391–397.
24. Wilson B., Fink N., Grundmeier G. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no. 15, pp. 3066–3075.
25. Le Manchet S., Landoulsi J., Richard C., Verchère D. Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 2, pp. 475–482.
26. Szczygieł B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 129, no. 3, pp. 1126–1131.
27. Winiarski J., Masalski J., Szczygieł B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 236, no. 3, pp. 252–261.
28. Saarimaa V., Markkula A., Arstila K., Manni J., Juhanaja J. Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2017, vol. 07, no. 2, pp. 28–41.
29. Puomi P., Fagerholm H. M., Rosenholm J. B., Sipilä R. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 115, no. 1, pp. 79–86.
30. Fockaert L. I., Taheri P., Abrahams S. T., Boelen B., Terryn H., Mol J. M. C. Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 423, pp. 817–828.
31. Knudsen O. O., Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. Second Edition. London, CRC Press Publ., 2017. 255 p.
32. Lostak T., Timma C., Krebs S., Flock J., Schulz S. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 305, pp. 223–230.
33. Le Manchet S., Verchère D., Landoulsi J. Effects of organic and inorganic treatment agents on the formation of conversion layer on hot-dip galvanized steel: An X-ray photoelectron spectroscopy study. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, no. 6, pp. 2009–2016.
34. Barbucci A., Delucchi M., Cerisola G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets. *Progress in Organic Coatings*, 1998, vol. 33, no. 2, pp. 131–138.
35. Taheri P., Laha P., Terryn H., Mol J. M. C. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 356, pp. 837–843.
36. Payami-Golhin A., Amrooni Hossaini M., Eslami-Farsani R., Khorsand H. Phosphate-Free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H_2O_2 Additive. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 829, pp. 436–440.
37. Zhu L. Q., Yang F., Huang H. J. Investigation of formation process of the chrome-free passivation film of electrodeposited zinc. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2007, vol. 20, no. 2, pp. 129–133.

38. Starkbaum Z., Bedrnik L., Schwarz K., Dingwerth B. Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings. Patent USA, no. 9005373B2, 2015. Available at: <https://patents.google.com/patent/US9005373/ko> (accessed 11.11.2019).

39. Donsbach H., Hofmann U., Unger J. Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces. Patent USA, no. 8764916B2, 2014. Available at: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&f=G&l=50&s1=8764916.PN.&OS=PN/8764916&RS=PN/8764916> (accessed 11.11.2019).

40. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovskiy Yu. V. *Planirovaniye eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy* [Planning an experiment while looking for the best conditions]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 279 p.

41. 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.

42. Damaskin B. B., Petriy O. A., Tsirlina G. A. *Elektrokhimiya: uchebnik* [Electrochemistry: textbook]. Moscow, Khimiya Publ., 2001. 624 p.

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

Тарасевич Александр Васильевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: altava98@mail.ru

Полещук Евгений Юрьевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: jeka26.08.98@gmail.com

Поплавский Василий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vpoplav@yandex.by

Мисюкевич Светлана Сергеевна – магистрант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: svetlana.misukevich@yandex.ru

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

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

Tarasevich Aleksandr Vasil'yevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: altava98@mail.ru

Poleshchuk Yevgeniy Yur'yevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jeka26.08.98@gmail.com

Poplavskiy Vasily Vladimirovich – PhD (Physics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vpoplav@yandex.by

Misyukevich Svetlana Sergeyevna – Master's degree student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlana.misukevich@yandex.ru

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

Поступила 11.11.2019