

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 620.197.2:620.193.27:621.357.7

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-94-104>

Поступила в редакцию 11.10.2021

Received 11.10.2021

А. В. Тарасевич, В. Г. Матыс, В. В. Поплавский, В. А. Ашуйко, И. М. Жарский

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

## ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА Zr-СОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ

**Аннотация.** Цель исследования – разработка экологически безопасной бесхромовой технологии пассивации гальванически оцинкованной стали. Пассивация гальванических цинковых покрытий проводилась осаждением на них конверсионных покрытий из растворов, содержащих  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Na_2SiF_6$  и окислитель  $H_2O_2$  или  $K_2S_2O_8$ . Изучалось влияние pH раствора, концентрации  $Na_2SiF_6$  и типа окислителя на показатели защитных свойств покрытий методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии в 3 %-ном NaCl с использованием полного факторного эксперимента  $2^3$ . Рассчитаны главные эффекты и эффекты взаимодействия исследованных факторов для времени потемнения капли и потенциала растворения цинка. Наибольшее влияние на оба показателя оказывает pH раствора в присутствии окислителя  $K_2S_2O_8$ . Концентрация  $Na_2SiF_6$  оказывает значительное влияние на потенциал растворения цинка и наименьшее влияние на время потемнения капли. Увеличение pH раствора и концентрации  $Na_2SiF_6$  увеличивает показатели защитных свойств покрытий. Измерения потери массы и потенциала разомкнутой цепи в процессе ресурсных испытаний конверсионных покрытий в 3 %-ном NaCl показали возрастание скорости коррозии со временем.

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

**Для цитирования.** Защитные свойства Zr-содержащих конверсионных покрытий на цинке / А. В. Тарасевич [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 94–104. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-94-104>

A. V. Tarasevich, V. G. Matys, V. V. Poplavskiy, V. A. Ashuiko, I. M. Zharskiy

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

## PROTECTIVE PROPERTIES OF Zr-CONTAINING CONVERSION COATINGS ON ZINC

**Abstract.** The aim of the study is to develop an environmentally friendly chromium-free passivation technology for galvanized steel. Passivation of zinc coatings was carried out by deposition of conversion coatings from solutions containing  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Na_2SiF_6$  and oxidizer  $H_2O_2$  or  $K_2S_2O_8$ . The effect of the solution pH, the concentration of  $Na_2SiF_6$  and the type of oxidizer on the protective properties of coatings was studied by the drop method and electrochemical method of linear voltammetry in 3 % NaCl using the full factor experiment  $2^3$ . The main effects and effects of the interaction of the studied factors for the darkening time of the droplet and the dissolution potential of zinc are calculated. The solution pH in the presence of the oxidizing agent  $K_2S_2O_8$  influences the both parameters in the most extent. Concentration of  $Na_2SiF_6$  has a significant effect on the dissolution potential of zinc and the least effect on the darkening time of the droplet. An increase in the solution pH and the concentration of  $Na_2SiF_6$  increases the protective properties of the coatings. Measurements of the mass loss and open circuit potential during the resource testing of conversion coatings in 3% NaCl showed an increase in the corrosion rate over time.

**Keywords:** zinc, zirconium, passivation, conversion coating, corrosion

**For citation.** Tarasevich A. V., Matys V. G., Poplavskiy V. V., Ashuiko V. A., Zharskiy I. M. Protective properties of Zr-containing conversion coatings on zinc // *Vestsi Natsyyanal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 1, pp. 94–104 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-94-104>

**Введение.** Конверсионные покрытия на цинке играют большую роль в технологии гальванического цинкования. На оцинкованные детали наносят тонкое покрытие субмикронной толщины, которое придает деталям декоративные свойства, сохраняющиеся достаточно длительное время. Поверхность цинка без такого покрытия достаточно быстро покрывается рыхлыми продуктами коррозии белого цвета («белая коррозия»), что портит декоративные свойства детали и в дальнейшем приводит к ускоренному разрушению самого цинкового покрытия и дальнейшей коррозии детали. До недавнего времени практически все защитно-декоративные покрытия на цинке получали обработкой изделий в хромсодержащих растворах. Такие покрытия для галь-

ванически оцинкованных деталей наносили погружением их в концентрированный раствор хромовой кислоты, в результате чего на поверхности цинка быстро формировалась пленка, состоящая из оксидных и гидроксидных соединений цинка, Cr(III) и Cr(VI). Наличие в составе пленки соединений Cr(VI) и связанной воды обеспечивает высокие защитные свойства с эффектом «самозалечивания». Также хроматы в составе пленки придают ей характерный желтый яркий цвет.

Однако начиная с 2000-х годов во многих странах вводятся запреты на использование соединений Cr(VI) в продукции машиностроения и электроники в связи с высокой токсичностью этих соединений. К настоящему времени разработаны технологии нанесения на гальванически оцинкованные детали финишных покрытий, которые не содержат в составе соединений Cr(VI). Эти покрытия наносят из достаточно разбавленных многокомпонентных растворов на основе соединений Cr(III). Такие покрытия уже определенно можно назвать конверсионными, поскольку основным компонентом их являются соединения цинка. Однако они значительно уступают по защитным свойствам хроматным покрытиям.

В связи с ужесточающимися экологическими требованиями к продукции машиностроения предполагается ограничение использования токсичных соединений таких металлов, как никель, кобальт, хром при формировании защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованных деталях. Поэтому разработка способов получения на цинке конверсионных покрытий, не содержащих соединений этих металлов, является актуальной задачей.

Для замены хроматов при получении защитно-декоративных покрытий на гальваническом цинке предлагалось использовать молибдаты [1–16] или ванадаты [17–20]. Но получаемые покрытия значительно уступают по защитной способности хроматным и пока не получили распространения на практике [21, 22].

Предлагается для формирования конверсионных покрытий на цинке использовать в растворах соединения титана и циркония [23–30]. Соединения этих металлов в виде фторидных комплексов использовались для замены хроматов при получении конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах перед их окрашиванием [31]. Для получения конверсионных покрытий на гальваническом цинке использование соединений титана и циркония мало изучено. Преимущественно исследования были направлены на изучение Ti(Zr)-содержащих конверсионных покрытий на горячеоцинкованной стали. Такие покрытия используются как подслои для окрашивания [23, 25, 28, 29, 32–35], способствующий лучшей адгезии лакокрасочного покрытия и повышению защитных свойств.

Использование Ti(Zr)-содержащих конверсионных покрытий в качестве самостоятельных защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованной стали изучали в работах [26, 27, 36–39]. Растворы для получения Ti/Zr-содержащих 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 раствора 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.

Толщина конверсионных покрытий получаемых на цинке их растворов, содержащих фторокомплексы титана и циркония невелика. Изучение профиля распределения элементов по толщине Zr-содержащего покрытия методом РФЭС [28, 30, 32] показало, что толщина составляет 10–30 нм и содержание Ti и Zr в поверхностном слое находится в пределах 5–10 ат.%. 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 оксокатионов  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  или  $\text{VO}^{2+}$ ; соединения, содержащие гексафторокомплексы  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$  или  $\text{ZrF}_6^{2-}$ ; окислитель  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Утверждается [39], что защитные свойства получаемых покрытий в камере соляного тумана могут достигать более 160 ч до белой коррозии, что сравнимо с хроматными покрытиями.

Задачами данной работы было получение на гальваническом цинке конверсионных покрытий из растворов на основе соединений циркония, исследование защитных свойств полученных покрытий, оптимизация состава растворов по защитным свойствам покрытий и ресурсные испытания покрытий, полученных из раствора оптимального состава. В качестве основы растворов для получения конверсионных покрытий на гальваническом цинке использовался трехкомпонентный состав, подобный составу в патенте [39], где в качестве окислителя использовался пероксид водорода. В данной работе для приготовления растворов пассивации использовали 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.

**Методика эксперимента.** Объектами исследования служили гальванические цинковые покрытия на углеродистой стали 08кп. Цинковые покрытия наносили электрохимически на зачищенные наждачной бумагой и обезжиренные ацетоном стальные пластины из листовой углеродистой стали марки 08кп размером  $20 \times 20$  мм. Для осаждения покрытий использовали электролит цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 («Atotech», «Химметалтрейд», Беларусь) следующего состава: 65 г/л –  $\text{ZnCl}_2$ ; 180 г/л –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 50 мл/л – Zylite 290 CA; 1 мл/л – Zylite 290 Mix. Процесс осаждения цинка проводили при температуре  $21 \pm 2$  °С с цинковыми анодами марки Ц0. Покрытия наносили при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$  толщиной 9 мкм (время осаждения 16 мин). После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор  $\text{HNO}_3$  (10 г/л) на 3–5 с. Сразу же после осветления проводилось получение конверсионного покрытия. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывали ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивали в дистиллированной воде в течение ~20–30 с.

Конверсионные покрытия получали при комнатной температуре (~18 °С) погружением образцов в растворы пассивации. Время выдержки образцов в растворе пассивации составляло 90 с. Растворы пассивации содержали в составе оксонитрат циркония (IV) с концентрацией 0,01 моль/л. Кислотность всех растворов доводили до требуемой величины pH добавлением  $\text{HNO}_3$  (конц) или 20 %-ным NaOH. Для приготовления всех растворов использовали реактивы марки «х. ч.» или «ч. д. а.».

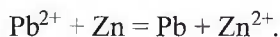
В качестве варьируемых факторов процесса получения конверсионного покрытия было выбрано 3 фактора: концентрация  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ; pH раствора и тип окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Факторы варьировались на двух уровнях в соответствии с табл. 1. Значения 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: 0,001–0,01 моль/л оксокатионов  $\text{ZrO}^{2+}$ ; 0,001–0,02 моль/л анионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и 0,7 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В нашей работе концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляла 0,7 моль/л, а концентрация  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – 0,07 моль/л. Более низкие концентрации пероксодисульфата было решено использовать в работе, поскольку для практического применения 0,7 М раствор  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  слишком концентрированный, что негативно скажется на очистке сточных вод.

Таблица 1. Варьируемые факторы и их уровни в эксперименте 2<sup>3</sup>Table 1. Varied factors and their levels in the experiment 2<sup>3</sup>

Факторы		Значения	
условные обозначения	название	верхний уровень (+1)	нижний уровень (-1)
$x_1$	pH	4	2
$x_2$	Тип окислителя	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{H}_2\text{O}_2$
$x_3$	Конц. $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , моль/л	0,05	0,01

Для изучения влияния выбранных факторов на защитные свойства получаемых покрытий использовали полный факторный эксперимент  $2^3$  с матрицей планирования в кодированных значениях факторов, представленной в табл. 2. Для оценки значимости получаемых эффектов факторов каждый опыт проводился 2 раза, т. е. было получено по 2 образца с конверсионными покрытиями из растворов, соответствующих опытам № 1–8.

Испытания защитных свойств методом капли осуществляли с применением раствора ацетата свинца с концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup> (ГОСТ 9.302–88). Каплю раствора помещали на поверхность образца и отмечалось 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 9 параллельных определений  $\tau$ .

Методом линейной вольтамперометрии получали поляризационные кривые в растворе NaCl с массовой долей соли  $\omega = 3\%$ . Из кривых определяли потенциалы и токи коррозии образцов. Поляризационные кривые 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. Затем проводился 1 цикл поляризации образца методом линейной вольтамперометрии от начального потенциала равного –1300 мВ со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении до достижения анодной плотности тока 1,5–2,5 А/см<sup>2</sup>. Поляризацию рабочего электрода и регистрацию поляризационных кривых проводили с использованием потенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000». Для каждого опыта (табл. 2) было получено по 2 образца и 2 поляризационные кривые.

Ресурсные испытания массовым методом проводили путем выдержки восьми образцов, полученных в растворе № 7 (табл. 2) в 3 %-ном растворе NaCl. Также в качестве эталонов в раствор были погружены два идентичных образца после хроматирования. Для хроматирования использовали стандартный раствор хромовой пассивации с концентрацией хромового ангидрида, равной 250 г/л. Перед погружением в соляной раствор все образцы были взвешены. Взвешивание образцов осуществлялось на аналитических весах марки Ohaus PA 213 C с точностью  $\pm 0,001$  г. В процессе испытаний фиксировали потенциалы образцов относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Образцы извлекали из соляного раствора через 48, 72, 150 и 250 ч. Для каждого времени выдержки было по два образца, что позволило оценить воспроизводимость измерений. Эталонные хроматированные образцы извлекали по прошествии 250 ч. После извлечения образцы промывали, высушивали и с их поверхности удаляли продукты коррозии путем погружения образцов в 10 %-ный раствор хлористого аммония, предварительно нагретый до 70 °С на 3–4 мин. После удаления продуктов коррозии образцы снова промывали дистиллированной водой, протирали фильтровальной бумагой, сушили на воздухе в течение 5–10 мин и взвешивали.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты определения показателей защитных свойств покрытий методами капли и линейной вольтамперометрии представлены в табл. 2 вместе с кодированными значениями варьируемых факторов полного факторного эксперимента  $2^3$ .

Время потемнения капли  $\tau$  усреднялось по результатам девяти измерений на поверхности одного образца. Случайная ошибка измерения  $\tau$ , рассчитанная как 90 %-ный доверительный интервал, оказалась невелика (рис. 1) и варьировалась от 2,5 до 16 с для различных образцов.

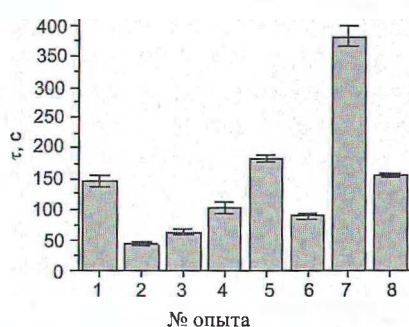
Для оценки влияния исследуемых факторов на показатель защитной способности  $\tau$  строили линейную модель с учетом эффектов взаимодействия факторов [40]. Значимость коэффициентов модели определяли по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,1. Модель для  $\tau$  имеет вид:

$$\tau = 145 + 58x_1 + 34x_2 + 30x_3 + 46x_1x_2 + 48x_1x_2x_3.$$

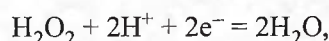


Таблица 2. Матрица планирования эксперимента 2<sup>3</sup> с показателями защитной способности исследуемых конверсионных покрытийTable 2. The planning matrix of experiment 2<sup>3</sup> with indicators of the protective ability of the investigated conversion coatings

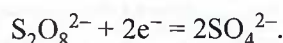
Номер опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\tau$ , с	$\lg i_{\text{кор}}$	$E_{\text{кор}}$ , мВ	$E_p$ , мВ
1	+1	-1	-1	146	-4,89	-1170	-1030
2	-1	-1	-1	42	-4,545	-1180	-1040
3	-1	+1	+1	62	-3,84	-1190	-1020
4	+1	-1	+1	102	-3,69	-1140	-1010
5	+1	+1	-1	182	-4,60	-1130	-970
6	-1	+1	-1	88	-4,30	-1090	-1020
7	+1	+1	+1	383	-4,87	-1060	-930
8	-1	-1	+1	154	-4,85	-1080	-900

Рис. 1. Результаты метода капли для покрытий, полученных в полном факторном эксперименте 2<sup>3</sup> (табл. 1, 2)Fig. 1. The results of the drop method for coatings obtained in full factor experiment 2<sup>3</sup> (Tables 1, 2)

В данной модели представлены только значимые коэффициенты. Из полученной модели можно заключить, что наибольшее влияние на  $\tau$  оказывает фактор  $x_1$  (рН раствора). С увеличением рН раствора  $\tau$  и значит блокирующие свойства конверсионных покрытий увеличиваются. Наименьшее влияние оказывает фактор  $x_3$  (концентрация  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) в растворе. Также следует отметить значительное влияние взаимодействий факторов  $x_1x_2$  и  $x_1x_2x_3$  на время  $\tau$ . Это значит, что влияние рН раствора и типа окислителя (фактор  $x_2$ ) не являются независимыми, т.е., например, рН раствора может по-разному влиять на показатель защитной способности  $\tau$  в зависимости от типа окислителя,  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Возможно, такое поведение связано с тем, что восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает с участием ионов водорода в суммарной реакции:



а при восстановлении персульфат-анионов в формальной реакции ионы  $\text{H}^+$  не участвуют:



Широко используемые в исследованиях электрохимические показатели защитной способности, такие как плотность тока коррозии (или логарифм,  $\lg i_{\text{кор}}$ ) и потенциал коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ), проявляли слабую зависимость от варьируемых факторов и при уровне значимости 0,1 ни один из коэффициентов при факторах и их взаимодействиях не оказался значимым. Это может быть связано с низкой релевантностью данных показателей к защитным свойствам покрытий. Так, на поляризационных кривых многих образцов при малых токах (рис. 2) отмечаются перегибы, ко-

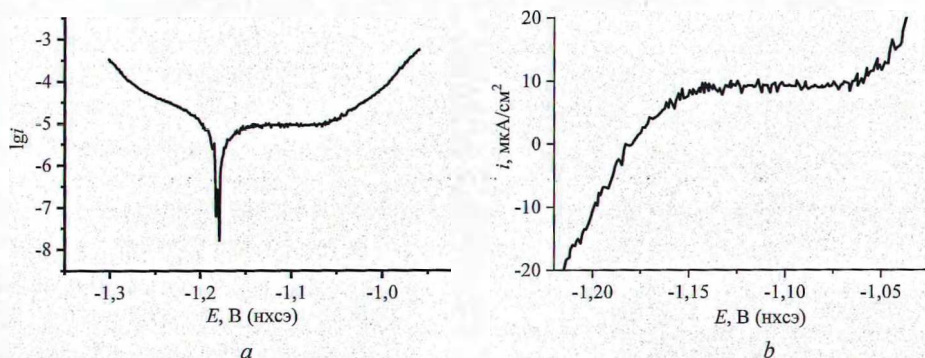


Рис. 2. Типичная поляризационная кривая образцов в полулогарифмических координатах (а) и в координатах I-E (b)

Fig. 2. Typical polarization curve of the samples in semilogarithmic coordinates (a) and in I-E coordinates (b)

торые можно связать с редокс-процессами на поверхности электрода. Эти перегибы особенно выделяются на анодных ветвях поляризационных кривых в координатах  $I-E$  (рис. 2, *b*). Редокс-процессами, вызывающими эти перегибы, могут быть процессы окисления компонентов конверсионного покрытия, предварительно восстановленных в процессе получения кривой при катодной поляризации. Как вариант, это может быть окисление цинка, восстановленного из какой-то лабильной формы оксида цинка на поверхности. Токи и потенциалы коррозии, определяемые по пересечению анодных и катодных ветвей поляризационных кривых в полулогарифмических координатах, не соответствовали току коррозии цинкового покрытия, поскольку анодный ток не связан с анодным растворением цинка, входящего в состав покрытия. Анодное растворение цинка происходит при резком росте анодного тока на поляризационных кривых, а это происходит при более высоких потенциалах, чем потенциал, при котором плотность тока равна нулю.

В качестве электрохимического показателя, характеризующего защитные свойства конверсионных покрытий на цинке, выбран показатель из анодного участка поляризационной кривой, который можно связать с анодным растворением цинка. Этот участок характеризуется резким экспоненциальным ростом анодного тока. Для поляризационных кривых всех образцов этот участок отмечался примерно при плотностях тока от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. В качестве электрохимического показателя релевантно характеризующего коррозию цинка выбран потенциал при плотности анодного тока  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>, который обозначен в табл. 2 как  $E_i$ . Чем больше  $E_i$ , тем труднее протекает коррозия цинка и значит, тем выше защитные свойства конверсионного покрытия. Построение линейной модели с учетом взаимодействия факторов для показателя  $E_i$  дает два значимых коэффициента:

$$E_i = -990 + 24x_3 + 30x_1x_2.$$

Из данного выражения видно, что наибольший эффект на защитные свойства оказывает взаимное влияние факторов  $x_1$  и  $x_2$ , т.е. pH раствора и тип используемого окислителя. Значимое влияние на коррозионную стойкость покрытия оказывает также содержание  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в растворе: с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в растворе коррозионная стойкость конверсионных покрытий увеличивается.

Ресурсные испытания выдержкой в 3 %-ном NaCl проводили для покрытий, полученных из раствора, соответствующего опыту № 7 (табл. 2, рис. 1). В данном растворе показатели защитной способности покрытий были наибольшими среди исследованных. Ресурсные испытания проведены для сравнения с хроматными покрытиями. После 250 ч выдержки в растворе 3 %-ного NaCl на поверхности образцов с Zr-содержащими конверсионными покрытиями отмечались достаточно четкие очаги коррозии (рис. 3, *a*) особенно по краям образца. Образцы с хроматным покрытием визуально подверглись значительно меньшей коррозии (рис. 3, *b*).

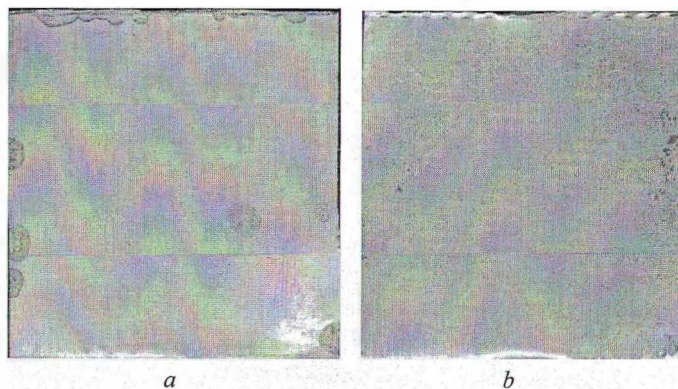


Рис. 3. Изображения образцов с Zr-содержащим конверсионным покрытием (*a*) и хроматным покрытием (*b*) после 250 ч выдержки в 3 %-ном растворе NaCl

Fig. 3. Images of samples with Zr-containing conversion coating (*a*) and chromate coating (*b*) after 250 h of exposure in 3 % NaCl solution



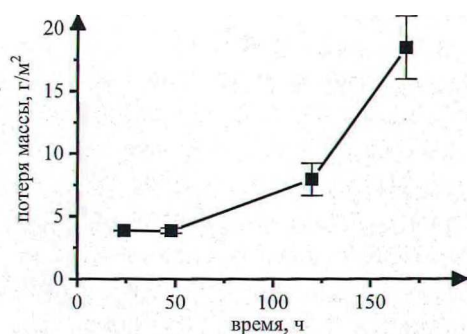


Рис. 4. Изменение потери массы образцов с Zr-содержащими конверсионными покрытиями со временем при выдержке в 3 %-ном растворе NaCl

Fig. 4. Change in weight loss of samples with Zr-containing conversion coatings over time during exposure in 3 % NaCl solution

Результаты измерения потери массы образцов во времени приведены на рис. 4. Потеря массы усреднялась по двум параллельным опытам для каждого времени выдержки. Погрешность измерения представлена как средняя по всем измерениям в виде 90 %-ного доверительного интервала.

Как можно видеть из графика на рис. 4, скорость коррозии цинка со временем возрастает. Причем возрастание отмечается после 100 ч выдержки в растворе NaCl. Результаты измерений  $E_{p.c.}$  также указывают на возрастание скорости коррозии цинка со временем. Причем заметное уменьшение  $E_{p.c.}$  отмечалось также после ~100 ч выдержки (рис. 5, а). Возрастание скорости коррозии цинка со временем после ~100 ч выдержки может быть связано с полным растворением цинкового покрытия на некоторых участках (например, ребрах образцов) и образованием коррозионного гальванического элемента с железом.

Следует отметить, что разброс значений  $E_{p.c.}$  для разных образцов с Zr-содержащими покрытиями, полученными в одном растворе очень большой и достигает 200 мВ (рис. 1, а). Тогда как для образцов с хроматным покрытием разброс  $E_{p.c.}$  значительно меньше (рис. 5, б), что указывает на стабильность формируемых покрытий. Вместе с тем неизменность ( $E_{p.c.}$ ) для хроматных покрытий указывает на их высокую коррозионную стойкость, что подтверждается низким значением потери массы (1,06 г/м<sup>2</sup>) после 250 ч выдержки в 3 %-ном растворе NaCl.

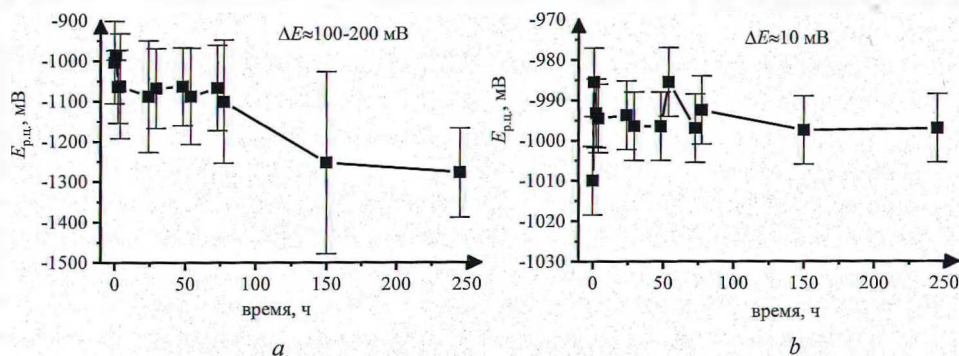


Рис. 5. Изменение потенциала разомкнутой цепи ( $E_{p.c.}$ ) со временем Zr-содержащих конверсионных покрытий (а) и хроматных покрытий (б) при выдержке в 3 %-ном растворе NaCl

Fig. 5. Change in the open-circuit potential ( $E_{p.c.}$ ) of Zr-containing conversion coatings (а) and chromate coatings (б) upon exposure in a 3 % NaCl solution over time

**Заключение.** С использованием двух независимых методов определения защитных свойств конверсионных покрытий в рамках полного факторного эксперимента 2<sup>3</sup> показано, что большое значимое влияние на защитные свойства покрытий оказывает pH раствора и тип окислителя. Наибольший эффект на блокирующие свойства покрытий (время потемнения капли,  $\tau$ ) оказывает pH раствора, а на электрохимический показатель защитных свойств (потенциал растворения цинка,  $E_j$ ) – концентрация Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в растворе. Влияние pH раствора наиболее сильно проявляется при окислителе K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Увеличение pH раствора и концентрации Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> приводит к возрастанию защитных свойств получаемых конверсионных покрытий. Ресурсные испытания Zr-содержащих конверсионных покрытий в 3 %-ном NaCl показали возрастание скорости коррозии цинка со временем.

## Список использованных источников

1. Матыс, В. Г. Конверсионные покрытия на цинке, полученные из молибдат-фосфатных растворов с добавками ионов переходных металлов / В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова // Труды БГТУ. Сер. 2. Хим. 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. Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2019. – № 1. – С. 90–102.
3. Walker, D. E. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces: a review / D. E. Walker, G. D. Wilcox // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2008. – Vol. 86, N 5. – P. 251–259. <https://doi.org/10.1179/174591908X345022>
4. Rout, T. K. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel / T. K. Rout, N. Bandyopadhyay // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2007. – Vol. 54, N 1. – P. 16–20. <https://doi.org/10.1108/00035590710717348>
5. Song, Y. K. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel / Y. K. Song, F. Mansfeld // Corrosion Science. – 2006. – Vol. 48, N 1. – P. 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.028>
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, N 4. – P. 188–195. <https://doi.org/10.1179/174591906X124038>
7. Magalhaes, A. A. O. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces / A. A. O. Magalhaes, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2004. – Vol. 572, N 2. – P. 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.07.016>
8. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings / J. A. Wharton [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2003. – Vol. 33, N 7. – P. 553–561. <https://doi.org/10.1023/A:102491119051>
9. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate / N. E. Akulich [et al.] // Surface and Interface Analysis. – 2018. – Vol. 50, N 12–13. – P. 1310–1318. <https://doi.org/10.1002/sia.6525>
10. Акулич, Н. Е. Коррозионные свойства и защитная способность конверсионных покрытий на основе молибдата натрия / Н. Е. Акулич, И. М. Жарский, Н. П. Иванова // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск : БГУ, 2016. – Вып. 12. – С. 32–39.
11. Fachikov, L. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions / L. Fachikov, D. Ivanova // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258, N 24. – P. 10160–10167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.098>
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, N 2. – P. 107–116. <https://doi.org/10.1179/174591910X12646062076760>
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, N 7. – P. 2328–2334. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.018>
14. The molybdate-zinc conversion process / C. G. Da Silva [et al.] // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51, N 1. – P. 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.019>
15. Hamlaoui, Y. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel / Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51, N 10. – P. 2455–2462. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.037>
16. Singh, D. D. N. Molybdenum–phosphorus compounds based passivator to control corrosion of hot dip galvanized coated rebars exposed in simulated concrete pore solution / D. D. N. Singh, R. Ghosh // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, N 19. – P. 4687–4701. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.03.038>
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. Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2018. – № 1. – С. 104–113.
18. Akulich, N. E. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc / N. E. Akulich, I. M. Zharskii, N. P. Ivanova // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53, N 3. P. 503–510. <https://doi.org/10.1134/S2070205117020034>
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, N 2. – P. 503–507. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.080>
20. Zou, Z. Corrosion protection properties of vanadium films formed on zinc surfaces / Z. Zou, N. Li, D. Li // Rare Metals. – 2011. – Vol. 30, N 2. – P. 146–149. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0214-8>
21. Tang, P. T. Molybdate based passivation of zinc / P. T. Tang, G. BechNielsen, P. Moller // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 1997. – Vol. 75, N 4. – P. 144–148. <https://doi.org/10.1080/00202967.1997.11871161>
22. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects / S. Thomas [et al.] // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 69. – P. 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.011>
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, N 2. – P. 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.001>
24. Wilson, B. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films / B. Wilson, N. Fink, G. Grundmeier // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 51, N 15. – P. 3066–3075. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.041>
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, N 2. – P. 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.009>



26. Szczygieł, B. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc / B. Szczygieł, J. Winiarski, W. Tylus // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 129, N 3. – P. 1126–1131. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.074>
27. Winiarski, J. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath / J. Winiarski, J. Masalski, B. Szczygieł // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236, N 3. – P. 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.056>
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, N 2. – P. 28–41. <https://doi.org/10.4236/amcp.2017.72004>
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, N 1. – P. 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00171-1)
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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.174>
31. Knudsen O. O., Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. Second Edition / O. O. Knudsen, A. Forsgren. – London: CRC Press, 2017. – 255 p. <https://doi.org/10.1201/9781315153186>
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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.030>
33. Le Manchet, S. Effects of organic and inorganic treatment agents on the formation of conversion layer on hot-dip galvanized steel: An X-ray photoelectron spectroscopy study / S. Le Manchet, D. Verchère, J. Landoulsi // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520, N 6. – P. 2009–2016. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.09.064>
34. Barbucci, A. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanized steel sheets / A. Barbucci, M. Delucchi, G. Cerisola // *Progress in Organic Coatings*. – 1998. – Vol. 33, N 2. – P. 131–138. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00046-0)
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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.205>
36. Phosphate-Free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Additive / A. Payami-Golhin [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 829. – P. 436–440. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.829.436>
37. Zhu, L. Q. Investigation of formation process of the chrome-free passivation film of electrodeposited zinc / L. Q. Zhu, F. Yang, H. J. Huang // *Chinese Journal of Aeronautics*. – 2007. – Vol. 20, N 2. – P. 129–133. [https://doi.org/10.1016/S1000-9361\(07\)60019-3](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(07)60019-3)
38. Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings: pat. US 9005373B2 / Z. Starkbaum, L. Bedrnik, K. Schwarz, B. Dingwerth. – Publ. date 14.04.2015.
39. Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces: pat. US 8764916B2 / H. Donsbach, U. Hofmann, J. Unger. – Publ. date 01.07.2014.
40. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – 2-е изд. – М.: Наука, 1976. – 279 с.

## References

1. Matys V. G., Ashuiko V. A., Novikova L. N. Conversion coatings on zinc, prepared from molybdenum-phosphate solutions with additives of transient metal ions. *Trudy BGTU. Ser. 2. Khim. tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya = Proceedings of BSTU. Series 2. Chemical Technologies, Biotechnologies and Geoecology*, 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 prepared on zinc in the molybdate-phosphate and molybdate-vanadate solutions. *Trudy BGTU. Ser. 2. Khim. tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya = Proceedings of BSTU. Series 2. Chemical Technologies, Biotechnologies and Geoecology*, 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. <https://doi.org/10.1179/174591908X345022>
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. <https://doi.org/10.1108/00035590710717348>
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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.028>
6. Lewis O. D. [et al.] 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. <https://doi.org/10.1179/174591906X124038>
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. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.07.016>
8. Wharton J. A. [et al.] An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, vol. 33, no. 7, pp. 553–561. <https://doi.org/10.1023/A:1024911119051>
9. Akulich N. E., 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. <https://doi.org/10.1002/sia.6525>

10. Akulich N. E., Zharskii 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*. Minsk, BSU, 2016, issue 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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.098>
12. Lewis O. D. [et al.] Conversion coatings for zinc electrodeposits from modified molybdate solutions. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2010, vol. 88, no. 2, pp. 107–116. <https://doi.org/10.1179/174591910X12646062076760>
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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.018>
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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.019>
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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.037>
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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.03.038>
17. Veysaga Il'yanes G. T., Matys V. G., Ashuyko V. A., Akulich N. E., Jonsson-Niedziolka 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. Ser. 2. Khim. tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya = 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. <https://doi.org/10.1134/S2070205117020034>
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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.080>
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. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0214-8>
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. <https://doi.org/10.1080/00202967.1997.11871161>
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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.011>
23. Berger R. [et al.] 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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.001>
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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.041>
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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.009>
26. Szczyciel 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.074>
27. Winiarski J., Masalski J., Szczyciel 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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.056>
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. <https://doi.org/10.4236/ampc.2017.72004>
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. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00171-1)
30. Fockaert L. I., Taheri P., Abrahami 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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.174>
31. Knudsen O. O., Forsgren A. *Corrosion control through organic coatings*. Second Edition. London: CRC Press, 2017. 255 p. <https://doi.org/10.1201/9781315153186>
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. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.030>
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. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.09.064>
34. Barbucci A., Delucchi M., Cerisola G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanized steel sheets. *Progress in Organic Coatings*, 1998, vol. 33, no. 2, pp. 131–138. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00046-0)



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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.205>
36. Payami-Golhin A., Amrooni Hossaini M., Eslami-Farsani R., Khorsand H. Phosphate-Free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Additive. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 829, pp. 436–440. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.829.436>
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. [https://doi.org/10.1016/S1000-9361\(07\)60019-3](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(07)60019-3)
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
39. Donsbach H., Hofmann U., Unger J. *Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces*. Patent USA, no. 8764916B2, 2014.
40. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovskiy Yu. V. *Planning an experiment while looking for the best conditions*. Moscow, Nauka Publ., 1976. 279 p. (in Russian).

### Информация об авторах

*Тарасевич Александр Васильевич* – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [altava98@mail.ru](mailto:altava98@mail.ru)

*Матыс Владимир Генрихович* – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [vmatys@belstu.by](mailto:vmatys@belstu.by)

*Поплавский Василий Владимирович* – канд. физ.-мат. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [vpoplav@yandex.by](mailto:vpoplav@yandex.by)

*Ашуико Валерий Аркадьевич* – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [ashuiko@belstu.by](mailto:ashuiko@belstu.by)

*Жарский Иван Михайлович* – канд. хим. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [tep@belstu.by](mailto:tep@belstu.by)

### Information about the authors

*Tarasevich Aleksandr V.* – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [altava98@mail.ru](mailto:altava98@mail.ru)

*Matys Vladimir G.* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [vmatys@belstu.by](mailto:vmatys@belstu.by)

*Poplavskiy Vasiliy V.* – Ph. D. (Physics), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [vpoplav@yandex.by](mailto:vpoplav@yandex.by)

*Ashuiko Valeriy A.* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [ashuiko@belstu.by](mailto:ashuiko@belstu.by)

*Zharskiy Ivan M.* – Ph. D. (Chemistry), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [tep@belstu.by](mailto:tep@belstu.by)