

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 669.14.018.8(043.3)

**АНДРЕЙЧИК**  
Надежда Евгеньевна

**АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ВАНАДИЙ- И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ  
КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА НЕОЦИНКОВАННОЙ И  
ОЦИНКОВАННОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2021

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

**Жарский Иван Михайлович**

кандидат химических наук, профессор, профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

**Константинов Валерий Михайлович**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение в машиностроении» учреждения образования «Белорусский национальный технический университет»

**Боднар Иван Васильевич**

доктор химических наук профессор, заведующий НИЛ "Монокристаллы сложных полупроводниковых соединений" учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Оппонирующая организация:

Белорусский государственный университет

Защита состоится 9 декабря 2021 г. в 14-00 на заседании совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»  
Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1. Тел/факс +375(17)284-27-03, +375(17)284-27-08, e-mail: miv@igic.bas-net.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Телефон ученого секретаря +375(17)284-27-08.

Автореферат разослан « 8 » ноября 2021 г.

Ученый секретарь  
совета Д 01.20.01

кандидат химических наук, доцент

И. В. Мацукевич

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродистые стали, обладающие высокими прочностными свойствами и хорошей пластичностью и являющиеся доступными металлическими материалами, широко используются в промышленности для изготовления трубопроводов, химических аппаратов и емкостей, а также изделий крепежа, проволоки и др. В настоящее время для их защиты от коррозии широко применяют защитные покрытия, а в случае использования замкнутых рабочих сред – ингибиторы коррозии, изменяющие состав коррозионной среды. Среди защитных покрытий наибольшее применение находят лакокрасочные, а также металлические цинковые покрытия, являющиеся анодными по отношению к стали и обеспечивающие электрохимическую защиту. Для повышения эффективности коррозионной защиты в состав лакокрасочных покрытий вводят растворимые ингибиторы и пигменты на основе соединений хрома (VI) и свинца, а коррозионную стойкость цинковых покрытий повышают путем их легирования с последующим хромированием. Из-за высокой токсичности для человека и окружающей среды использование соединений хрома и свинца ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ) требует обеспечения высоких мер безопасности, применения сложных и дорогостоящих методов утилизации отработанных рабочих растворов.

В связи с ужесточением природоохранного законодательства на предприятиях РБ и введением в странах ЕС запрета на использование покрытий, в технологии нанесения которых используется шестивалентный хром, актуальным и перспективным направлением исследований является разработка пигментов и ингибиторов коррозии на основе малотоксичных оксоанионов переходных металлов, а также конверсионных и смешанных гидроксидно-оксидных покрытий, получаемых из растворов, не содержащих соединений шестивалентного хрома.

Выбор ортованадатов металлов в качестве пигментов-ингибиторов обусловлен возможностью вторичного использования отработанных катализаторов производства серной кислоты, а молибдатов и ванадатов натрия для растворов пассивации цинковых покрытий – их доступностью и экологической безопасностью.

Отсутствие в литературе сведений по электрохимическому поведению углеродистой стали в присутствии ванадатов металлов в коррозионной среде, а также исследований по защитным свойствам пассивных пленок на цинке, полученных из растворов, содержащих молибдаты и ванадаты металлов обуславливает необходимость и актуальность изучения таких процессов.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Связь работы с крупными научными программами, темами**

Диссертационная работа выполнялась на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета. Некоторые этапы исследований были выполнены на кафедре процессов переноса заряда в гидродинамических системах Института физической химии Польской академии наук

(Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences), г. Варшава, Республика Польша и на кафедре поверхностных явлений и коррозии Королевского технологического института (KTH Royal Institute of Technology), г. Стокгольм, Швеция.

Работа соответствует приоритетным направлениям научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016–2020 годы – п. 8 «Многофункциональные материалы и технологии», Постановление Совета Министров № 190 от 12.03.2015, Государственной программе «Научные технологии и техника» на 2016–2020 годы, утвержденной Постановлением Совета Министров № 327 от 21.04.2016 г. А также на 2021–2025 годы – п. 4 Указа Президента Республики Беларусь № 156 от 07.04.2020 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: композиционные и многофункциональные материалы», п. 7.4. «Гальванотехника» и п. 8.4 «Многофункциональные материалы и технологии», Постановление Совета Министров № 438 от 27.06.2020 г. Работа выполнена в рамках заданий государственных программ научных исследований:

– Государственная программа научных исследований «Химические технологии и материалы» на 2011–2015 годы: задание 1.43 «Разработка способов получения импортозамещающих материалов на основе продуктов комплексной переработки ванадийсодержащих промышленных отходов» (2014–2015 гг., № гос. регистрации 20141344).

– Государственная программа научных исследований «Механика, техническая диагностика, металлургия», задание 4.1.05 «Разработка экологических способов защиты от коррозии цинковых покрытий с использованием оксоанионов переходных металлов» (2016–2018 гг., № гос. регистрации 20161147).

### **Цель и задачи исследования**

Цель диссертационной работы – установить кинетические особенности и механизмы коррозии углеродистой стали с использованием разработанных ингибиторов ортованадатов металлов и защитных цинковых покрытий с конверсионными пленками на основе оксоанионов переходных металлов, и возможности использования полученных продуктов в качестве противокоррозионных пигментов в составе лакокрасочных материалов, а также защитно-коррозионных покрытий для углеродистой стали.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи научного и прикладного характера:

– исследовать влияние физико-механических свойств ортованадатов металлов и условий их синтеза на поведение углеродистой стали 08кп в суспензиях ортованадатов металлов при их различной концентрации в 3%-ном растворе NaCl;

– установить кинетические закономерности и механизм анодного электрохимического окисления углеродистой стали 08кп в суспензиях пигментов ортованадатов металлов, определить тип ингибирующего действия пигментов;

– определить оптимальные условия формирования и химический

состав конверсионных покрытий на гальваническом цинке в растворах ванадата и молибдата натрия;

– изучить условия формирования легированного ванадием гальванического цинка, изучить физико-химические и коррозионные свойства конверсионных покрытий на таких подложках;

– исследовать кинетические закономерности и механизмы анодного электрохимического окисления в 3%-ном растворе NaCl конверсионных покрытий из растворов ванадата и молибдата натрия.

Объектами исследования являлись углеродистая сталь 08кп в суспензии (в 3%-ном растворе NaCl) ортованадатов кальция, никеля, меди и цинка, полученных сольвотермическим способом или спеканием оксидов металлов; углеродистая сталь 08кп с нанесенными гальваническими цинковым и легированным ванадием цинковым покрытиями с последующими химически и электрохимически нанесенными в растворе ванадата или молибдата натрия конверсионными покрытиями.

Предметом исследования являлись кинетические закономерности и механизмы электрохимического окисления углеродистой стали 08кп в суспензиях ортованадатов металлов; физико-химические свойства и механизмы получения конверсионных покрытий на основе ванадия и молибдена на гальваническом цинке; электрохимические и химические процессы, протекающие при коррозии исследуемых конверсионных покрытий в 3%-ном растворе NaCl.

#### **Научная новизна работы**

1. Исследованы кинетические параметры и установлены закономерности электрохимического окисления углеродистой стали 08кп в суспензиях ортованадатов кальция, кальция-висмута, никеля, меди и цинка в 3%-ном растворе NaCl. Показано, что анодный процесс растворения углеродистой стали контролируется электрохимической стадией (энергия активации  $A_0$  при перенапряжении 100–400 мВ составила 21–54 кДж/моль). Установлено, что пигмент  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  является анодным ингибитором, пигменты на основе ортованадатов металлов  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$  являются анодно-катодными ингибиторами, действие  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$  в коррозионной среде заключается в смешанном типе ингибирования.

2. Впервые показана возможность получения легированных ванадием (1,5–4,1 % масс.) мелкокристаллических цинковых покрытий с высокой защитной способностью, с выходом по току 48,5–81,9 % из щелочного электролита цинкования с добавкой ванадата натрия 5,5 г/дм<sup>3</sup> при катодной плотности тока 1–3 А/дм<sup>2</sup>.

3. Установлены механизмы формирования конверсионных покрытий из водных растворов ванадата и молибдата натрия на гальваническом цинке, основанные на химических реакциях между металлом подложки и компонентами среды. Установлено, что в состав конверсионных покрытий, полученных из раствора ванадата натрия в присутствии ортофосфорной кислоты, входят Zn, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; для покрытий полученных при химической и электрохимической пассивации цинковых покрытий в растворе молибдата натрия с добавлением ортофосфорной кислоты – ZnO, ZnMoO<sub>4</sub>, Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Молибден находится в валентных состояниях Mo (VI) и Mo (V).

4. Научно обоснованы режимы химической и электрохимической пассивации цинковых покрытий в растворах ванадата и молибдата натрия для получения защитных пленок, снижающих скорость коррозии цинка в 5–10 раз (химическая пассивация) и в 10–130 раз (электрохимическая пассивация) по сравнению с непассивированным цинковым покрытием.

5. Установлены кинетические параметры и лимитирующие стадии электрохимического окисления пассивированных в растворах ванадата и молибдата натрия цинковых покрытий в 3%-ном растворе NaCl. Эффективная энергия активации при растворении конверсионного покрытия на основе ванадия в области малых перенапряжений указывает на замедленную стадию электрохимического процесса, при увеличении перенапряжения лимитирующая стадия определяется диффузией. Анодный процесс растворения конверсионного покрытия на основе молибдата натрия протекает в кинетической области.

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту**

1. Результаты исследования кинетики электрохимического окисления углеродистой стали 08кп в суспензии пигмента в 3%-ном растворе NaCl, позволившие установить лимитирующую электрохимическую стадию ( $A_9 = 21–54$  кДж/моль), объяснить эффективность и тип ингибирования углеродистой стали в присутствии изучаемых пигментов, что обеспечивает существенное повышение коррозионной стойкости стали в хлоридсодержащих средах.

2. Концепция электроосаждения цинкового покрытия с частицами редокс-активного ванадия при формировании легированного защитного цинкового покрытия, показывающая, что внедрение оксидной фазы в растущий металлический осадок происходит за счет образования связей V–O–V и обеспечивает получение композиционных материалов с высоким (до 15 % масс.) содержанием оксидной составляющей из низкоконцентрированных (содержание ванадата натрия – до 6 г/дм<sup>3</sup>) электролитов.

3. Зависимость основных факторов (время, концентрация, температура и ток осаждения), определяющих эффективность формирования конверсионных пленок на цинковых покрытиях в процессе химической и электрохимической пассивации в водных растворах ванадата и молибдата натрия, их микроструктуру и микрорельеф поверхности, выражающаяся в том, что с увеличением времени пассивации, температуры, концентрации увеличивается коррозионная стойкость конверсионных покрытий; механизмы формирования конверсионных покрытий, основанные на химических реакциях между компонентами пассивирующего раствора и металлом подложки.

4. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволившие установить химический состав и валентное состояние элементов (Mo (VI) и Mo (V)), входящих в конверсионные покрытия на цинке, полученных при катодной поляризации.

5. Результаты исследования кинетики реакций окисления пассивных пленок на гальваническом цинке в водных растворах соединений ванадия и молибдена, позволившие установить, что коррозия конверсионного покрытия протекает в кинетической области; эффект подавления коррозии пассивированных

цинковых покрытий в растворах ванадата и молибдата натрия, заключающийся в смещении потенциала коррозии (до 0,37 В), стадийном разрушении пассивного слоя, с последующим растворением самого цинкового покрытия в хлорид-содержащих средах.

**Личный вклад соискателя.** Соискателем выполнен анализ научной литературы по теме диссертации и обосновано направление исследований. Автором определены задачи исследования, самостоятельно получены экспериментальные данные, составляющие основу диссертации, проведен их анализ, выполнены расчеты, обобщен и изложен материал настоящей работы. Постановка эксперимента, выбор и разработка методик исследований, обсуждение результатов, изложение материала в опубликованных работах проводилось совместно с научным руководителем профессором, канд. хим. наук Иваном Михайловичем Жарским. Участие соавторов публикаций заключалось в проведении совместных экспериментальных исследований и обсуждении полученных результатов.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: 66 научно-технической конференции студентов и магистрантов БГТУ (Минск, 2015 г.), VI Международной научно-практической молодежной конференции «Научные стремления» (Минск, 2015 г.), 79, 81, 82, 83 научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (с международным участием) (Минск, 2015 г., 2017 г., 2018 г., 2019 г.), V Республиканском научно-техническом семинаре «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий» (Минск, 2015 г.), международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2015 г.), международной научной конференции «Перспективные полимерные материалы и технологии» (Киев, 2015 г.), IV, V международных научно-практических конференциях «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2016 г., 2018 г.), II Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». (Уфа, 2016 г.), международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (Минск, 2016 г.), 14 международной научно-технической конференции молодых работников «Металл-2016» (Жлобин, 2016 г.), международных научно-технических конференциях «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2016 г., 2017 г.), XIV международной научной конференции студентов и молодых ученых «Первый шаг в науку – 2017» (Винница, 2017 г.), IV международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2017 г.), международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Могилев, 2018 г.).

**Опубликованность результатов диссертации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 20 научных работах, в том числе в 1 статье в кол-

лективной монографии и в 6 статьях в научных рецензируемых изданиях, соответствующих п. 18 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь» общим объемом 4,46 авторского листа, 1 статье в других научных изданиях, 6 статьях в сборниках материалов международных и республиканских научных конференций; тезисах 6 докладов международных и республиканских конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений, списка публикаций соискателя. Полный объем диссертации составляет 173 страницы, работа содержит 64 иллюстрации на 59 страницах, 24 таблицы на 22 страницах, 5 приложений на 5 страницах. Библиографический список состоит из 310 наименований на 23 страницах и 20 опубликованных работ соискателя.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе изложен литературный обзор современных способов защиты углеродистой стали от коррозии. Описаны наиболее распространенные и эффективные методы защиты от коррозии углеродистых сталей – нанесение лакокрасочных покрытий и нанесение гальванического цинкового покрытия. Рассмотрены новые перспективные способы получения антикоррозионных пигментов на основе ванадатов металлов для лакокрасочной промышленности. Приведена характеристика заключительных операций обработки цинковых покрытий. Анализ литературы позволил сделать вывод о необходимости изучения физико-химических свойств антикоррозионных пигментов, а также разработки составов растворов пассивации цинковых покрытий, не содержащих соединения шестивалентного хрома. На основании аналитического обзора литературы обоснованы направления и сформулированы задачи исследований.

Во **второй главе** приведена характеристика объектов исследования, в качестве которых использовали углеродистую сталь 08кп в суспензии (в 3%-ном растворе NaCl) ортованадатов кальция, никеля, меди и цинка; углеродистую сталь 08кп с гальванически нанесенными цинковыми покрытиями (из щелочного или аммонийно-хлоридного электролита цинкования), углеродистую сталь 08кп с гальванически нанесенным легированным ванадием (до 3 % масс.) цинковым покрытием (из щелочного электролита цинкования). Описаны методики энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, оптической профилометрии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии Кельвина, электрохимических и ресурсных исследований, а также методика определения физико-химических свойств пигментов и размеров частиц. Приведена методика оценки погрешности измерений.

В **третьей главе** приведены результаты изучения структуры полученных ортованадатов металлов. Установлено, что все ортованадаты металлов имеют кри-

сталлическую структуру с размером зерен 0,05–50 мкм. Маслосъемность исследуемых порошков находится в пределах 19–34 г/100 г. Пикнометрическая плотность составила от 3,02 до 4,35 г/см<sup>3</sup>. Ванадаты металлов имеют низкую растворимость в воде – 0,11–2,31 г/дм<sup>3</sup> [1, 2]. Низкая маслосъемность и высокая дисперсность пигментов дают возможность применять их для очень твердых покрытий и тонких пленок.

Электрохимическим методом установлено, что с увеличением концентрации ортованадата металла в суспензии от 1 до 5 г/дм<sup>3</sup> плотность тока коррозии снижается; при концентрации 5 г/дм<sup>3</sup> ортованадата кальция Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в 3%-ном NaCl плотность тока коррозии стали 08кп снижается от 2,512 до 0,060 мА/см<sup>2</sup>; при концентрации 5 г/дм<sup>3</sup> Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·BiVO<sub>4</sub> плотность тока коррозии стали составляет 0,251 мА/см<sup>2</sup>; для Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 0,017 мА/см<sup>2</sup>; для Cu<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 0,112 мА/см<sup>2</sup>; для Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 0,380 мА/см<sup>2</sup>.

Изучены кинетические закономерности электрохимического окисления углеродистой стали 08кп в суспензиях Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·BiVO<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в 3%-ном растворе NaCl. Определены лимитирующие стадии процессов окисления. Установлено, что в растворах суспензий всех пигментов с увеличением перенапряжения энергия активации (A<sub>э</sub>) становится меньше. Такая зависимость энергии активации от перенапряжения дает основание полагать, что исследуемые процессы на электродах соответствуют кинетической области. В области перенапряжений 100–400 мВ эффективная энергия активации находится в пределах 21–54 кДж/моль. Исходя из этого можно сделать вывод, что анодный процесс растворения углеродистой стали контролируется электрохимической стадией.

Установлено, что из исследуемых ортованадатов металлов наибольшие ингибирующие свойства к процессу коррозии углеродистой стали в 3%-ном растворе NaCl проявляет пигмент Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, являющийся к тому же анодным ингибитором. Соединения ванадия (V), присутствующие в растворе, проявляют окислительные свойства по отношению к стали. Окисление металла происходит на анодных участках поверхности с образованием оксидных пленок, при этом достигается непосредственное торможение анодной реакции перехода металла в раствор, а также уменьшение скорости коррозии металла в целом.

Ингибирующее действие Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·BiVO<sub>4</sub> в коррозионной среде заключается в преимущественном торможении катодной реакции восстановления молекулярного кислорода, а также, в меньшей степени, в замедлении анодной реакции (окисление металла). Поэтому данный пигмент можно отнести к ингибиторам.

Пигменты Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> являются анодно-катодными ингибиторами с преобладающим влиянием катодного ингибирования. При введении их в раствор хлорида натрия возможно образование гидроксидов и солей, которые осаждаются на катодных участках поверхности металла (из-за повышения pH в прикатодном слое). Эти осадки экранируют собой микрокатоды и препятствуют доступу окислителей к ним из коррозионной среды.

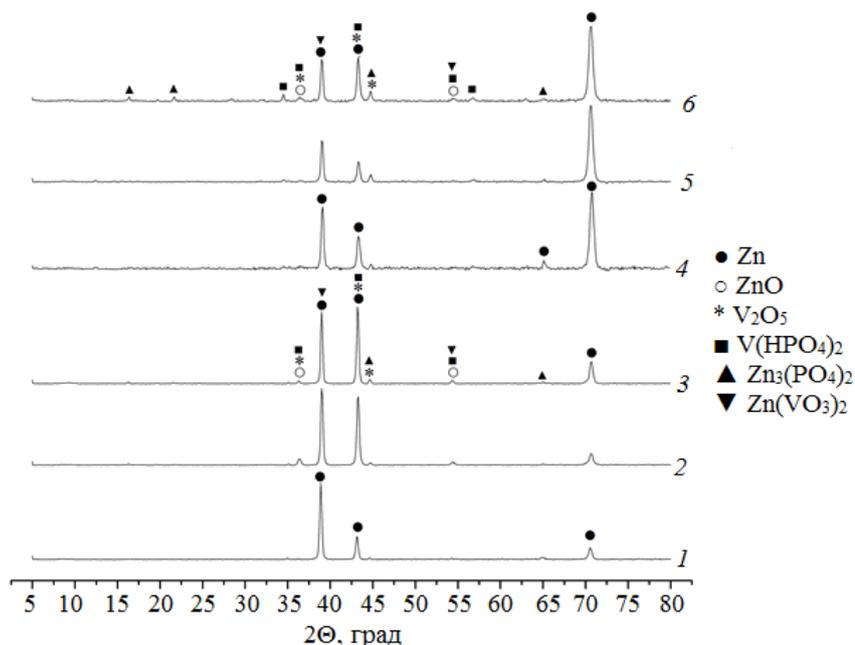
В четвертой главе приведены экспериментальные данные по исследованию фазового состава и защитной способности цинковых покрытий, пассивированных в растворе ванадата натрия, а также свойства цинковых покрытий, легированных ванадием.

Экспериментально показано, что из щелочного электролита цинкования с добавкой ванадата натрия  $5,5 \text{ г/дм}^3$  при катодной плотности тока  $1\text{--}3 \text{ А/дм}^2$  можно осадить легированные ванадием ( $1,5\text{--}4,1 \text{ \% масс.}$ ) цинковые покрытия золотистого цвета, обладающие защитно-декоративными свойствами [6].

Выход по току сплава с увеличением плотности тока осаждения в начале увеличивается, достигая максимального значения  $81,9 \text{ \%}$  при  $2 \text{ А/дм}^2$ , а затем уменьшается до  $48,5 \text{ \%}$  при  $3 \text{ А/дм}^2$ . Содержание ванадия в покрытии снижается от  $4,1 \text{ \% масс.}$  ( $1 \text{ А/дм}^2$ ) до  $1,5 \text{ \% масс.}$  ( $3 \text{ А/дм}^2$ ) соответственно. Изменение содержания ванадия в покрытии не изменяет его цвет и внешний вид.

Установлено, что химическая пассивация цинковых покрытий и легированных ванадием цинковых покрытий в растворе ванадата натрия в присутствии ортофосфорной кислоты позволяет получить конверсионные покрытия золотистого цвета на цинке, полученном из щелочного электролита, и зеленовато-золотистого цвета на цинку, осажденном из аммонийно-хлоридного электролита.

Методом EDX установлено, что увеличение концентрации  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  от  $0,03$  до  $0,045 \text{ моль/дм}^3$  в растворе пассивации приводит к увеличению содержания ванадия от  $2,2 \text{ \% масс.}$  до  $3,2 \text{ \% масс.}$  в конверсионных покрытиях на цинке, полученном из щелочного электролита, и от  $1,9$  до  $2,3 \text{ \% масс.}$  в конверсионных покрытиях на цинке, полученном из аммонийно-хлоридного электролита. При увеличении температуры пассивации массовое содержание в конверсионном покрытии кислорода практически не изменяется, а содержание фосфора и ванадия незначительно увеличивается.



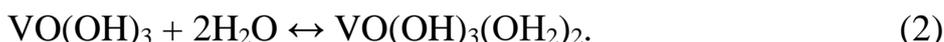
**Рисунок 1.** – Дифрактограммы конверсионных покрытий, полученных на цинке, осажденном из аммонийно-хлоридного (1–3) и щелочного (4–6) электролитов: 1, 4 – без конверсионного покрытия; конверсионное покрытие получено из раствора  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  с концентрацией:  $0,03 \text{ моль/дм}^3$  – 2, 5,  $0,045 \text{ моль/дм}^3$  – 3, 6. Температура раствора  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , время пассивации 3 мин

Методом рентгенофазового анализа определено, что в состав конверсионных покрытий входят  $\text{Zn}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$  (рисунок 1) [5]. Присутствие  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$  подтверждает существование соединений ванадия (IV) и ванадия (V) в конверсионных покрытиях. Наличие  $\text{V}(\text{HPO}_4)_2$  и  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  объясняется присутствием ортофосфорной кислоты в растворе пассивации, обеспечивающей  $\text{pH} = 3$ .

Согласно данным EDX и РФА можно предложить следующий механизм образования конверсионного покрытия на цинке. При значении pH = 3 преобладающими ионами в растворе пассивации являются ионы  $\text{VO}_2^+$ , которые при повышении pH могут подвергаться гидролизу с образованием оксогидрата ванадия  $\text{VO}(\text{OH})_3$  по реакции (1):

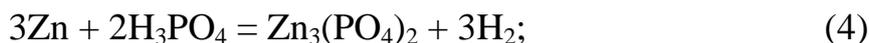
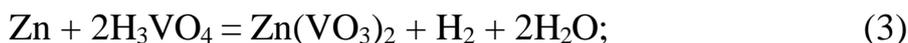


При значениях pH, близких к 3, координация  $\text{VO}(\text{OH})_3$  изменяется от четырехгранной к восьмигранной путем реакции присоединения воды (2):



Из литературных данных известно, что полученный оксогидрат ванадия затем полимеризуется путем формирования связей  $\text{V}(\text{V})\text{--V}(\text{V})$ , образуя так называемую основную цепочку полимера. Одновременно ванадат связывается через кислород лигандами, которые образуют  $\text{V}(\text{V})\text{--V}(\text{IV})$  связи, характерные конверсионным покрытиям ванадия [5, 8].

На основании фазового состава конверсионных покрытий можно предположить также протекание следующих процессов (3) и (4):



Электрокинетическими исследованиями установлено, что химически пассивированные в растворе ванадата натрия цинковые покрытия в 3%-ном растворе NaCl корродируют при более электроположительных потенциалах по сравнению с непассивированным цинковым покрытием. Бестоковый потенциал образцов с пассивированными покрытиями смещается в электроположительную сторону на 40–150 мВ (аммонийно-хлоридный электролит) или 50–100 мВ (щелочной электролит) по сравнению с потенциалом непассивированного цинкового покрытия. Значения эффективной энергии активации при растворении пассивированного покрытия в области малых перенапряжений указывают на замедленную стадию разряда, затем при увеличении перенапряжения наблюдается диффузионный контроль.

Исходя из зависимостей токов коррозии образцов с пассивированными цинковыми покрытиями от длительности процесса пассивации, коррозионная стойкость покрытий значительно повышается с увеличением времени пассивации от 1 до 5 мин, концентрации  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  в растворе и температуры обработки.

После пассивации цинковых покрытий, полученных из щелочного электролита в 0,045 моль/дм<sup>3</sup> растворе  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  при температуре 40 °С и продолжительности 1 мин ток коррозии составляет 17,5 мкА/см<sup>2</sup>, а при времени обработки 5 мин – 5 мкА/см<sup>2</sup>. Пассивированные при тех же условиях цинковые покрытия, полученные из аммонийно-хлоридного электролита, характеризуются током коррозии 6,9 мкА/см<sup>2</sup> для времени пассивации 1 мин и 4 мкА/см<sup>2</sup> для 5 мин. Дальнейшее увеличение времени пассивации от 5 до 10 мин практически не изменяет коррозионную стойкость пассивированных цинковых покрытий [5]. Для покрытий, полученных из аммонийно-хлоридного электролита цинкования, увеличение температуры пассивации от 20 °С до

40 °С вызывает существенное повышение коррозионной стойкости пассивированных цинковых покрытий. Так, увеличение температуры до 40°С снижает ток коррозии в 2 раза при одинаковом времени пассивации.

Спектры импеданса образцов цинкового и пассивированного цинкового покрытия в растворе хлорида натрия имеют одну константу времени емкостного характера (рисунок 2). Сравнение диаграмм Найквиста таких покрытий показало, что для пассивированных образцов радиус спектров значительно больше, что свидетельствует о их высоком защитном эффекте.

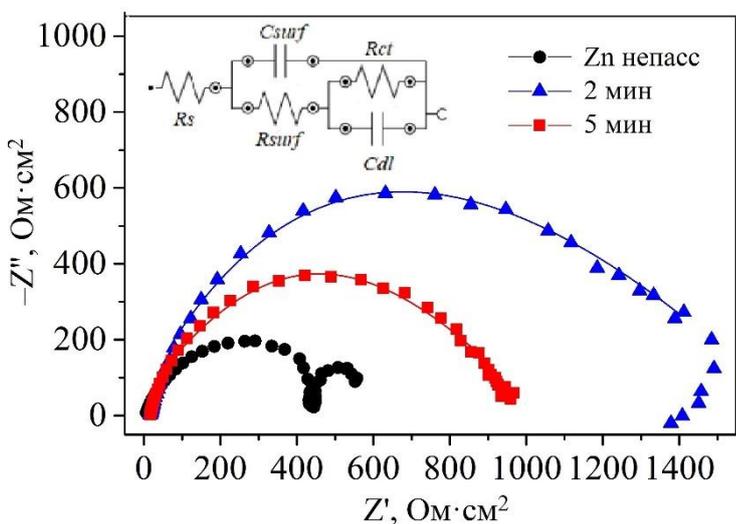


Рисунок 2. – Диаграммы Найквиста конверсионных покрытий в 3%-ном растворе NaCl

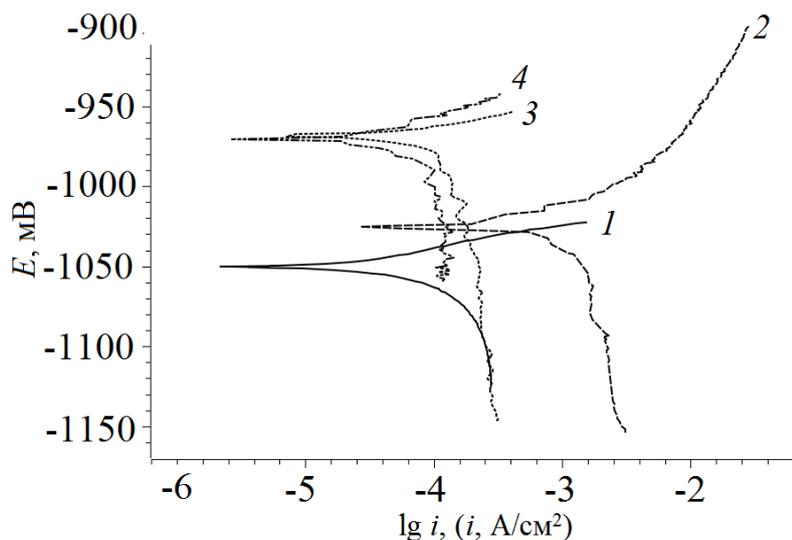
Ресурсные испытания в камере солевого тумана показали, что пассивированные цинковые покрытия, полученные из щелочного электролита цинкования и обработанные в растворе 0,03 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> при 20 °С в течение 4 мин (с дополнительной обработкой в растворе CorrosilPlus 501 (ООО «Atotech-Chemeta») выдерживают 105 ч до появления первых очагов белой коррозии цинка, а при пассивации в растворе 0,045 М Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> при тех же условиях – 109 ч. Пассивированные цинковые покрытия, полученные из аммонийно-хлоридного электролита выдержали 113 и 114 часов соответственно.

При формировании легированного ванадием цинкового покрытия восстановление ионов ванадия происходит по сложному механизму, включающему восстановление ванадат-ионов VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> до кислородных соединений ванадия, в связи с чем покрытия могут одновременно содержать и металлический ванадий и его оксиды. Вследствие присущей ванадию собственной редокс-активности, он в виде оксида эффективно внедряется в растущее цинковое покрытие. В результате даже при относительно небольшом содержании ванадата натрия в электролите (0,03 моль/дм<sup>3</sup>) обеспечивается высокая концентрация оксида ванадия в гальваническом покрытии (≈10–15 % масс.).

Анализ электрохимических исследований пассивированных легированных покрытий показал, что анодные и катодные поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов по сравнению с непассивированными покрытиями (рисунок 3).

Сопротивление конверсионных пленок на цинке составляет 1200 Ом·см<sup>2</sup> в случае пассивации в 0,045 моль/дм<sup>3</sup> растворе Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> в течение 2 мин при температуре 20 °С и 850 Ом·см<sup>2</sup> при пассивации в течение 5 мин, что подтверждает их высокую коррозионную стойкость. Возможно, это связано с большим растравливанием поверхности, цинка в растворе пассивации в течении 5 мин при pH = 3, нежели при 2 мин.

Потенциалы коррозии для легированного цинкового покрытия, пассивированного в растворе  $0,03 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_3\text{VO}_4$ , составляют  $-0,971 \text{ В}$  и  $-0,974 \text{ В}$

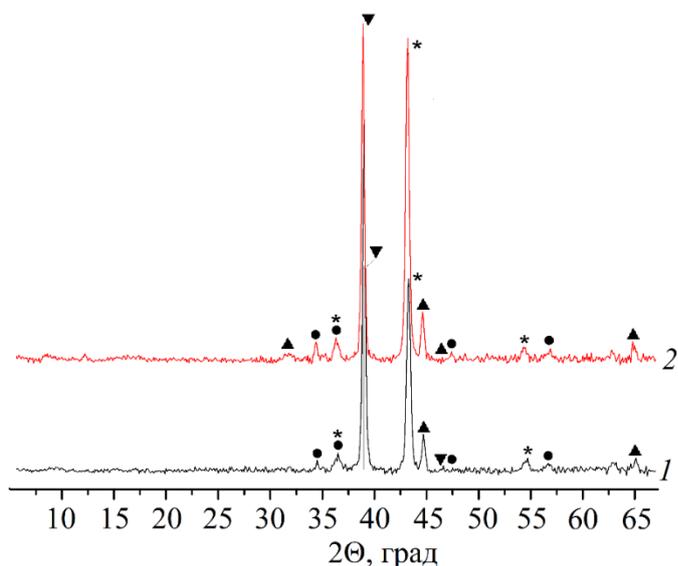


**Рисунок 3.** – Поляризационные кривые цинкового (1), непассивированного цинк-ванадиевого покрытия (2) и пассивированных цинк-ванадиевых покрытий (3, 4) в 3%-ном растворе NaCl. Пассивация в растворе  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  с концентрацией  $0,03 \text{ моль/дм}^3$  (3) и  $0,045 \text{ моль/дм}^3$  (4).  
Время пассивации 3 мин, температура раствора пассивации  $40^\circ\text{C}$

для пассивированного в растворе  $0,045 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_3\text{VO}_4$ , что на  $60\text{--}65 \text{ мВ}$  положительнее потенциалов непассивированных покрытий.

Плотность тока коррозии образцов пассивированных при температуре  $20^\circ\text{C}$  в течение 3 мин в растворе  $0,03 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_3\text{VO}_4$  в 6 раз ниже ( $21,3 \text{ мкА/см}^2$ ), чем у необработанных легированных цинковых покрытий и в 5,4 раза ниже ( $23,5 \text{ мкА/см}^2$ ) при пассивации в растворе  $0,045 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_3\text{VO}_4$  [6].

**Пятая глава** посвящена изучению влияния концентрации соли молибдата натрия в растворе пассивации с добавлением ортофосфорной кислоты, температуры раствора и времени обработки на элементный состав и защитную способность пас-



**Рисунок 4.** – Дифрактограммы конверсионных покрытий на цинке, полученных при  $20^\circ\text{C}$  и концентрации молибдата натрия: 1 –  $0,25 \text{ моль/дм}^3$ ; 2 –  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ . Время пассивации 120 с

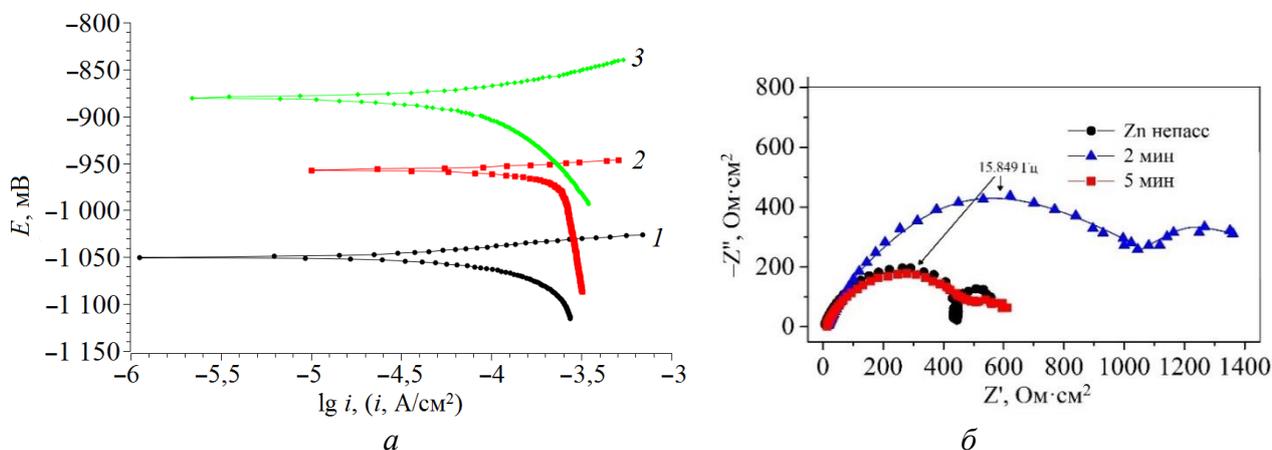
сивной пленки. С увеличением концентрации соли молибдата натрия, температуры и времени обработки увеличивается содержание молибдена и фосфора в конверсионных покрытиях на цинке, полученном как из щелочного, так и из аммонийно-хлоридного электролитов, что приводит к увеличению коррозионной стойкости конверсионных покрытий.

Изучение дифрактограмм конверсионных покрытий (рисунок 4) показало, что в состав пленок входят Zn (\*) и его соединения – оксид цинка ZnO (●), молибдат цинка ZnMoO<sub>4</sub> (▲) и дигидроортофосфат цин-

ка  $Zn(H_2PO_4)_2$  ( $\blacktriangledown$ ), обладающие более высокой стабильностью и меньшей растворимостью в 3%-ном растворе NaCl по сравнению с металлическим цинком. Фазовый состав покрытий не изменяется с увеличением концентрации молибдата натрия в растворе при одинаковом времени пассивации [4].

Наилучшей защитной способностью, согласно результатам испытаний методом капли, обладают конверсионные покрытия, полученные химической пассивацией в 0,5 моль/дм<sup>3</sup> растворе Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при 40°C в течение 3 мин [5].

Из поляризационных кривых, построенных в координатах  $E$ - $lgi$ , определены коэффициенты уравнения Тафеля  $b_a$  и  $b_k$  (рисунок 5). Для цинкового покрытия  $b_k = -0,405$  В,  $b_a = 0,059$  В. Для пассивированных цинковых покрытий наклон катодных кривых увеличивается ( $b_k$  находится в пределах  $-(0,443-0,467)$  В), происходит торможение катодной реакции. Одинаковые значения  $b_a = (0,058-0,061)$  В указывают на одинаковый механизм растворения цинка с лимитирующей стадией отдачи двух электронов.

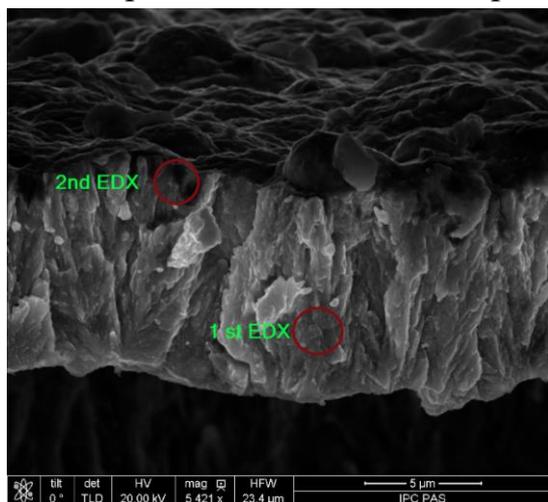


**Рисунок 5. – Потенциодинамические поляризационные кривые цинковых (1) и пассивированных в 0,5 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> цинковых покрытий (2, 3) в 3%-ном растворе NaCl (а) и характерные спектры импеданса образцов в виде диаграмм Найквиста (б). Температура раствора пассивации 20 °С (2) и 40 °С (3). Цинковое покрытие получено из щелочного электролита цинкования**

Установлена зависимость коррозионной стойкости пассивированных цинковых покрытий от длительности процесса пассивации. При пассивации в 0,5 моль/дм<sup>3</sup> растворе Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при температуре 20 °С в течение 1,5 мин ток коррозии пассивированного цинкового покрытия (щелочной электролит) составляет 5,5 мкА/см<sup>2</sup>, при пассивации при температуре 40 °С в течение 0,5 мин – 3,7 мкА/см<sup>2</sup>, что в 6 и 8,9 раз соответственно меньше тока коррозии непассивированного цинкового покрытия (рисунок 5 а). При пассивации в тех же условиях цинка, осажденного из аммонийно-хлоридного электролита цинкования, ток коррозии уменьшается в 9 и 14 раз соответственно [4]. Увеличение температуры пассивации от 20°C до 40°C вызывает более заметное повышение коррозионной стойкости пассивированных цинковых покрытий, чем двукратное повышение концентрации молибдата натрия.

На спектрах импеданса (рисунок 5 б) непассивированного и пассивированных цинковых покрытий в 3%-ном растворе NaCl наблюдаются две константы времени емкостного характера: одна в области высоких и средних, а вторая –

в области низких частот. Сравнение диаграмм Найквиста для данных образцов показало, что наибольший радиус спектров имеет покрытие, полученное при пассивации при 20 °С в 0,5 моль/дм<sup>3</sup> растворе Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> в течение 2 мин, сопротивление пленки составляет 1050 Ом·см<sup>2</sup>. Толщина конверсионного покрытия, полученного при таких условиях, составляет примерно 0,6–0,8 мкм. Суммарная толщина покрытия цинк–пассивная пленка находится в пределах 8,6–8,8 мкм (рисунок 6).



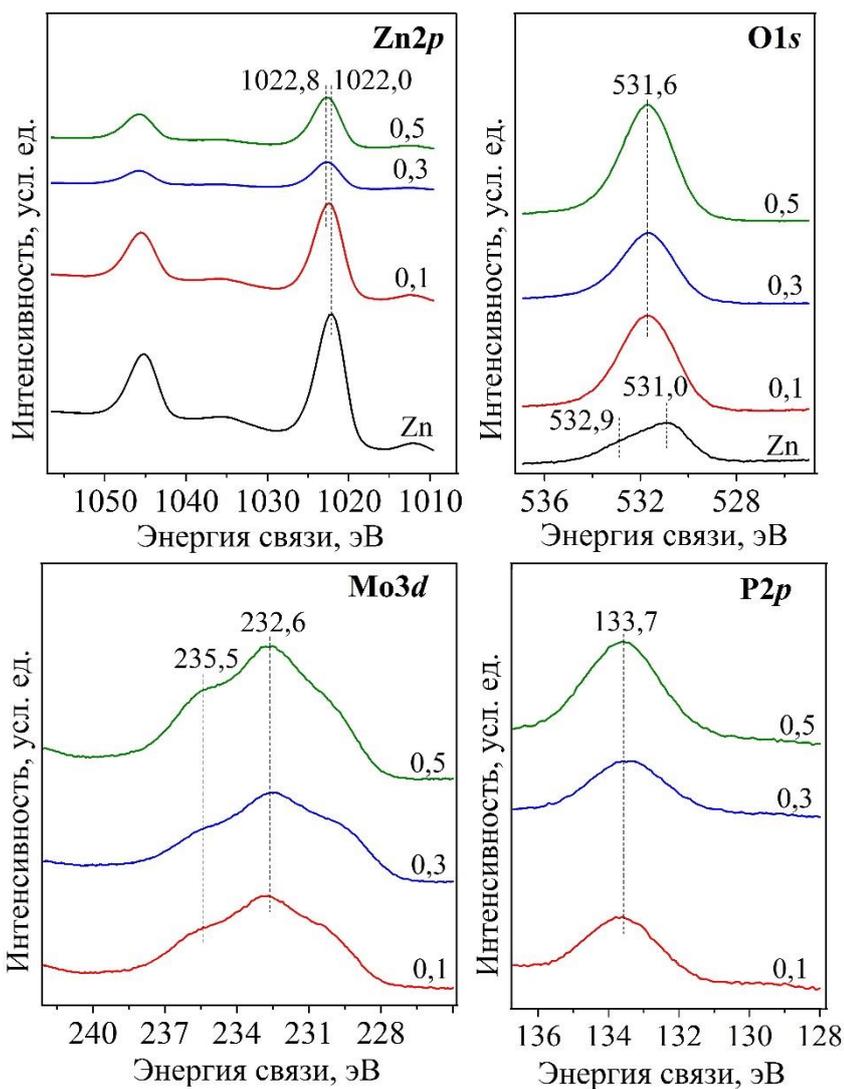
**Рисунок 6. – Электронно-микроскопическое изображение поперечного разреза цинкового покрытия**

Для исследуемых пассивированных цинковых покрытий величины эффективной энергии активации составили от 3,7 до 23 кДж/моль при перенапряжениях 50–150 мВ. Такие значения  $A_0$  указывают на лимитирующую стадию диффузии.

Исследованием морфологии поверхности электрохимически пассивированных цинковых покрытий при плотностях тока 0,1–0,5 А/дм<sup>2</sup> в растворе молибдата натрия с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup> установлено, что сформированные покрытия не растрескиваются по сравнению с химически полученными из этого же раствора в течение 5 мин при температуре 20 °С.

EDX-анализом показано, что основными элементами, содержащимися в конверсионных покрытиях, являются Mo, P, O, Zn и Fe. С увеличением времени обработки и плотности тока от 0,1 до 0,5 А/дм<sup>2</sup> концентрация Mo в покрытиях растет от 0,78 до 1,35 % масс. и P от 0,60 до 0,76 % масс. Максимальное содержание молибдена и фосфора характерно для конверсионного покрытия, полученного при 0,5 А/дм<sup>2</sup> в течение 5 мин.

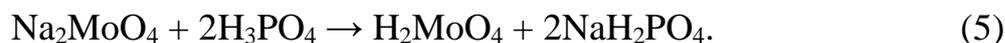
С целью изучения валентного состояния элементов в соединениях покрытий методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены энергетические спектры непассивированного цинкового и конверсионных цинковых покрытий (рисунок 7). Анализ индивидуальных спектров отдельных элементов показал, что энергетический максимум пика Zn2p составляет 1022,0 эВ, что свидетельствует о наличии в покрытии соединений Zn (II). Спектр O1s непассивированного цинкового покрытия имеет пик при 531,0 эВ, что характерно для гидроксильных групп в гидроксидах металлов, второй пик при 532,9 эВ соответствует кислородно-водородной связи в молекулах воды. После пассивации образцов в растворе молибдата натрия максимум пика Zn2p обнаружен при 1022,8 эВ, что свидетельствует об участии в связи Zn–O не только s-, но и d-электронов цинка. Пик O1s наблюдается при 531,6 эВ, что характерно для кислородных связей в



**Рисунок 7. – РФЭ-спектры основных элементов в покрытиях, полученных при разной плотности тока пассивации в течение 5 мин. (Числа 0,1; 0,3; 0,5 на кривых соответствуют значениям плотности тока пассивации в А/дм<sup>2</sup>)**

ции можно представить следующим образом.

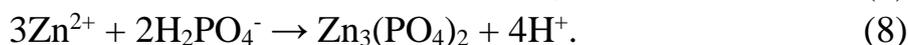
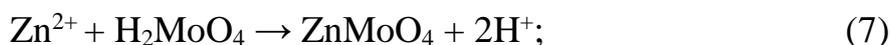
При рН = 3 молибдат натрия реагирует с ортофосфорной кислотой в соответствии с реакцией (5):



На поверхности цинка возможно образование катионов  $\text{Zn}^{2+}$  по реакции (6):



Образование солей молибдата и фосфатов цинка происходит по реакциям (7), (8) и (9):

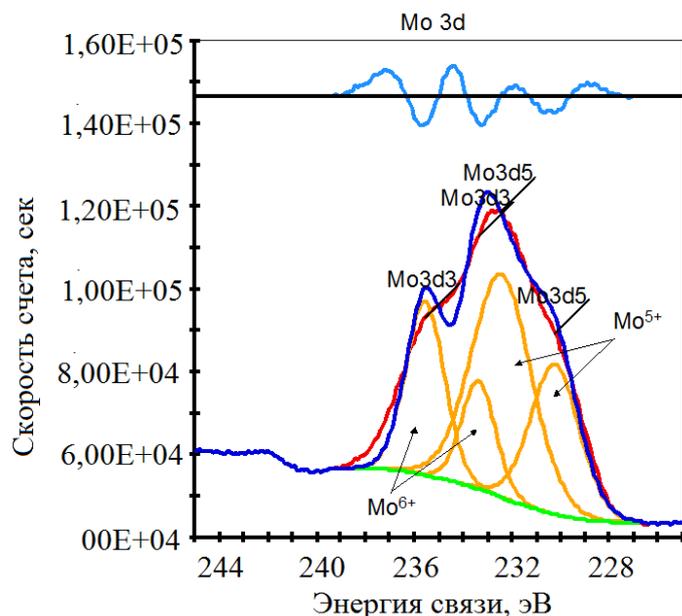


фосфатах и гидроксильных группах гидроксидов металлов. Пик  $\text{P}2p$  симметричен и его максимум наблюдается при энергии 133,7 эВ, что указывает на (V)-валентное состояние фосфора и присутствие ортофосфатов в конверсионном покрытии [8].

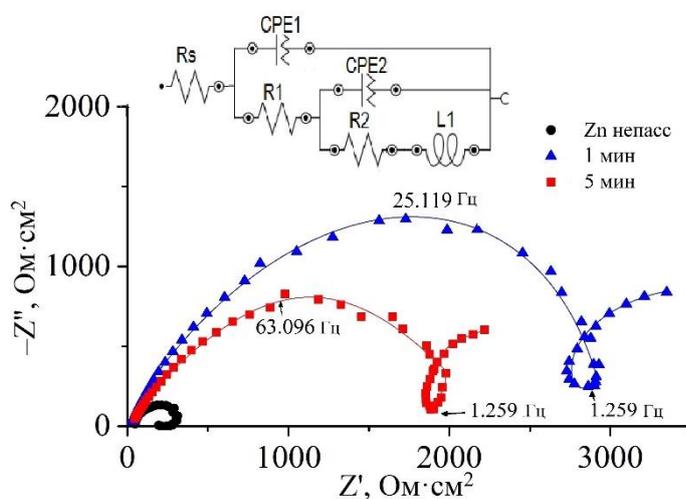
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности пассивированных цинковых покрытий показала сложный спектр для пиков  $\text{Mo}3d$  (рисунок 4), соответствующий двум различным химическим состояниям  $\text{Mo}3d_{3/2}$  и  $\text{Mo}3d_{5/2}$ . Это позволяет предположить в составе конверсионных пленок наличие молибдата цинка и оксида молибдена в валентных состояниях молибдена Mo (VI) и Mo (V) соответственно.

Механизм образования конверсионного покрытия на цинке из кислого раствора молибдата натрия при электрохимической пассива

Катодный процесс сопровождается выделением водорода в соответствии с реакцией (10):



**Рисунок 8.** – Подробный РФЭ-спектр для пиков Mo 3d. Пассивация цинка при  $i = 0,1 \text{ А/дм}^2$  в течение 5 мин,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$



**Рисунок 9.** – Диаграммы Найквиста конверсионных покрытий в растворе хлорида натрия. Плотность тока пассивации  $0,3 \text{ А/дм}^2$

ности с индуктивной петлей между ними. Наличие емкостной полуокружности характерно для электрохимических процессов с лимитирующей стадией переноса заряда и объясняется электрохимическими свойствами поверхности образца и наличием пассивной или гидратированной оксидной пленки, которая адсорбирована на этой поверхности. Индуктивный отклик обычно связан с активным анодным растворением цинка, который в этом случае может иметь место после разрушением пассивного слоя. Образующиеся частицы преимущественно накапливаются на локальных

На рисунке 9 представлены диаграммы Найквиста, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, для электрохимически пассивированных цинковых покрытий. Установлено, что наибольшим сопротивлением пассивного слоя на поверхности цинка обладает конверсионное покрытие, полученное при катодной плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$  в течение 1 мин. Значение сопротивления переносу заряда анодной реакции окисления цинка для пассивированных образцов больше, чем значение сопротивления зоны оксидной пленки на непассивированном цинке, что связано с более низкой способностью коррозионно-активных частиц диффундировать к границе раздела покрытие/цинк через дефекты в конверсионном покрытии. Толщина конверсионного слоя составила  $2,5\text{--}2,7 \text{ мкм}$ , суммарная толщина покрытия  $8,8\text{--}9,0 \text{ мкм}$ . Для образцов с электрохимически пассивированным цинковым покрытием на диаграммах Найквиста (рисунок 9) присутствуют две емкостные искаженные полуокруж-

анодных участках поверхности, что приводит к увеличению индуктивности на границе раздела фаз покрытие/электролит.

Ресурсные испытания в камере солевого тумана показали, что образцы с электрохимически пассивированным цинковым покрытием при плотности тока  $0,3 \text{ А/дм}^2$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 мин с дополнительной финишной обработкой в растворе CorrosilPlus 501 (ООО «Atotech-Chemeta») выдерживают 104 ч до появления первых очагов белой коррозии цинка.

Установлено, что для исследуемых электрохимически пассивированных цинковых покрытий скорость процесса растворения цинка при перенапряжении 25–50 мВ характеризуется величинами эффективной энергии активации 68–53 кДж/моль, что может указывать на замедленную стадию электрохимического разряда. С увеличением перенапряжения до 75–150 мВ энергия активации составляет 4,9–21 кДж/моль, анодный процесс растворения цинка с электрохимическими конверсионным покрытием контролируется процессом диффузией.

По данным атомно-силовой микроскопии установлено увеличение значений Вольта-потенциалов непассивированного цинкового покрытия с  $-0,72 \text{ В}$  до  $-0,42 \text{ В}$  (химическая пассивация) и  $-0,35 \text{ В}$  (электрохимическая пассивация) в процессе пассивации свидетельствует об большей коррозионной стойкости покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

Разработаны способы защиты от коррозии углеродистой стали с использованием ингибиторов  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$  и защитных цинковых покрытий с конверсионными пленками на основе ванадия и молибдена.

1. В ходе изучения анодного процесса растворения углеродистой стали 08кп в присутствии пигментов  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$  термокинетическим методом установлено, что в области перенапряжений 100–400 мВ электрохимическая стадия является лимитирующей. Установлено, что из исследуемых ортованадатов металлов наибольшие ингибирующие свойства в процессе коррозии углеродистой стали в 3%-ном растворе NaCl проявляет пигмент  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ , являющийся анодным ингибитором. Пигменты на основе ортованадатов металлов  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$  являются анодно-катодными ингибиторами с преобладающим влиянием катодного ингибирования. Ингибирующее действие  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$  в коррозионной среде заключается в смешанном типе ингибирования [1–3, 9, 10, 15].

2. Впервые получены легированные ванадием (1,5–4,1 % масс.) цинковые покрытия с выходом по току 48,5–81,9 % из щелочного электролита цинкования с добавкой ванадата натрия  $5,5 \text{ г/дм}^3$  при катодной плотности тока  $1\text{--}3 \text{ А/дм}^2$  [6].

3. Установлено, что в состав конверсионных покрытий входят Zn, ZnO,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$  [5, 6]. Экспериментально определены оптимальный состав пассивирующего раствора на основе ванадата натрия и условия процесса пассивации – химическая пассивация в растворе  $0,045 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_3\text{VO}_4$

в течение 2 мин при температуре раствора 40 °С или в течение 3 мин при температуре раствора 20 °С. Значения эффективной энергии активации при растворении конверсионного покрытия на основе ванадия в области малых перенапряжений указывают на замедленную стадию электрохимического процесса, при увеличении перенапряжения лимитирующей стадией является процесс диффузии. Коррозионная стойкость пассивированных цинковых покрытий увеличивается до 22 раз. Время до появления первых очагов белой коррозии цинка в камере солевого тумана составило 114 ч для пассивированных в растворе ванадата натрия цинковых покрытий с дополнительной обработкой в растворе CorrosilPlus 501 (ООО «Atotech-Chemeta») [8,12, 14, 17, 19].

4. Определено, что химическая и электрохимическая пассивация цинковых покрытий в растворе молибдата натрия с добавлением ортофосфорной кислоты снижает скорость коррозии цинка до 12 раз (химическая пассивация) и до 130 раз (электрохимическая пассивация), что сопоставимо с защитным эффектом хроматов. Анодный процесс растворения конверсионного покрытия протекает в кинетической области, значения эффективной энергии активации находятся в пределах 2–70 кДж/моль. В состав конверсионных покрытий (химическая и электрохимическая пассивация цинковых покрытий в растворе молибдата натрия с добавлением ортофосфорной кислоты) входят цинк и соединения цинка и молибдена –  $ZnO$ ,  $ZnMoO_4$ ,  $Zn(H_2PO_4)_2$ ,  $Zn_3(PO_4)_2$  и  $Mo_2O_5$  [7].

5. Анализом карт распределения Вольта-потенциала установлено, что увеличение значений потенциалов непассивированного цинкового покрытия с -0,72 В до -0,42 В (химическая) и -0,35 В (электрохимическая) в процессе пассивации свидетельствует о большей коррозионной стойкости покрытий. Ресурсные испытания в камере солевого тумана показали, что образцы с химически или электрохимически пассивированными в растворе молибдата натрия покрытиями выдерживают 92–104 ч до появления первых очагов белой коррозии цинка (дополнительная обработка в растворе CorrosilPlus 501 (ООО «Atotech-Chemeta»). Установлено, что оптимальными условиями пассивации являются химическая пассивация в растворе 0,5 моль/дм<sup>3</sup>  $Na_2MoO_4$  в течение 2 мин при температуре раствора 20 °С; электрохимическая пассивация цинка в растворе 0,5 моль/дм<sup>3</sup>  $Na_2MoO_4$  в течение 1 мин при температуре раствора 20 °С и плотности тока 0,3 А/дм<sup>2</sup> [4, 7, 10, 11, 13, 16, 18, 20].

#### **Рекомендации по практическому использованию результатов.**

Синтезированные ортованадаты металлов  $Ca_3(VO_4)_2$ ,  $Ca_3(VO_4)_2 \cdot BiVO_4$ ,  $Ni_3(VO_4)_2$ ,  $Cu_3(VO_4)_2$ ,  $Zn_3(VO_4)_2$ ,  $Ca_4V_2O_9$ , проявляющие ингибирующие свойства к реакции окисления углеродистой стали в 3%-ном растворе NaCl, имеющие высокую дисперсность, требуемые маслосоемкость и колористические свойства могут быть рекомендованы в качестве антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности взамен соединений хрома.

Для пассивации гальванических цинковых покрытий на ОАО «МАЗ» и других предприятиях Республики Беларусь могут быть предложены следующие условия обработки: химическая пассивация цинка в растворе 0,045 моль/дм<sup>3</sup>

$\text{Na}_3\text{VO}_4$  в течение 2 мин при температуре раствора  $40^\circ\text{C}$  или в течение 3 мин при температуре раствора  $20^\circ\text{C}$ ; химическая пассивация в растворе  $0,5$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в течение 2 мин при температуре раствора  $20^\circ\text{C}$ ; электрохимическая пассивация цинка в растворе  $0,5$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в течение 1 мин при температуре раствора  $20^\circ\text{C}$  и плотности тока  $0,3$  А/дм<sup>2</sup>.

Установленные механизмы ингибирования углеродистой стали в суспензиях ортованадатов металлов, оптимальные условия пассивации цинковых покрытий внедрены в курсы лекционных и практических занятий на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета. Подтверждена эффективность использования раствора на основе молибдата натрия с  $\text{pH} = 3$  для химической пассивации гальванических цинковых покрытий на участке гальванопокрытий ОАО «Планар-СО».

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕННОЙ СТЕПЕНИ

### *Статьи в коллективных монографиях*

1. Акулич, Н. Е. Защитные свойства ортованадатов металлов / Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова, И. И. Курило // *Advanced polymer materials and technologies : monograph* / под ред. В. З. Барсукова. – К.: КНУТД, 2015. – С. 90–94.

### *Статьи в рецензируемых научных журналах и сборниках статей*

2. Ингибирующие свойства ванадатов висмута и кальция / Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова, И. И. Курило, И. М. Жарский // *Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 11 / редкол. : О.А. Ивашкевич С24 (пред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2015. – Вып. 11. – С. 9–16.

3. Защитные свойства пигментов на основе ванадатов висмута и кальция / Н. Е. Акулич, И. М. Жарский, Н. П. Иванова, И. И. Курило // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2016. – № 2. – С. 5–16.

4. 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. Вып. 12 / редкол.: О.А. Ивашкевич С24 (пред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2016. – С. 32–39;

5. Акулич, Н. Е. Исследование конверсионных покрытий на основе ванадия на гальваническом цинке / Н. Е. Акулич, И. М. Жарский, Н. П. Иванова // *Физикохимия поверхности и защита металлов.* – 2017. – Т. 53, № 3. – С. 329–336.

Akulich, N. E. Study of Conversion Coatings on Vanadium/Galvanic Zinc / N. E. Akulich, I. M. Zharskii, and N. P. Ivanova // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2017. – Vol. 53, No. 3, pp. 503–510

6. Акулич, Н.Е. Коррозионная стойкость легированных ванадием гальванических цинковых покрытий / Н. Е. Акулич, И. М. Жарский, Н. П. Иванова / *Весці НАН Беларусі. Серія хімічных навук.* – Минск: Беларус. навука, 2017. – №4. - С. 23–30.

7. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate/ N. Akulich, N. Ivanova, I. Zharskii, M. Jönsson-Niedziółka // *Surface and interface analysis.* – 2018. – Vol. 50, iss. 12-13. – P.1310–1318.

*Статьи в других научных рецензируемых изданиях*

8. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов  $Zn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  / Г. Вейсага, В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко, Н. Е. Акулич, М. Ёнсон-Недзёлка // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. - Минск : БГТУ, 2018. - № 1 (205). - С. 104–113.

*Статьи в сборниках материалов научных конференций*

9. Защита металлических изделий из стали 08кп лакокрасочными покрытиями с пигментом на основе ортованадата висмута / Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова, И. И. Курило, И. М. Жарский // Научные стремления : материалы VI междунар. науч.-практ. молодежной конф., Минск. / Нац. библиот. Беларуси ; ред. Ю. М. Сафонова [и др.]. – Минск, 2015. – С. 7–11.

10. Исследование защитной способности и коррозионной стойкости пассивных на цинке / Н. Е. Акулич, О.Н. Наркевич, И. М. Жарский, Н. П. Иванова // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы 5-го Республиканского научно-технического семинара, 22-23 декабря 2015 г. – Минск : БГТУ, 2015. – С. 34–37.

11. Ингибирование и пассивация цинковых покрытий ванадатами и молибдатами / И.Н. Кандидатова, М.М. Борзых, Н.Е. Акулич, В.Г. Матыс, Н.П. Иванова, В.А. Ашуйко // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование», Минск, 24-25 ноября 2016 г. – Минск, БГТУ, 2016. - С. 149-152.

12. Грищенко, Л. С. Исследование защитной способности и коррозионной стойкости гальванических цинковых покрытий с бесхромовой пассивацией / Л. С. Грищенко, Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы международной научно-технической конференции, 19–21 октября 2016 г.: материалы конференции / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2016 – С. 242–245.

13. Исследование коррозионной стойкости химически пассивированных в растворе молибдата натрия цинковых покрытий / Н. Е. Акулич, К. Ю. Мурашко, И. М. Жарский, Н. П. Иванова // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы международной научно-технической конференции, 28-30 ноября 2017 г. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 346–349.

14. Акулич, Н.Е. Коррозионная стойкость пассивированных в растворах молибдата и ванадата натрия цинковых покрытий / Н.Е. Акулич, И.М. Жарский // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, Могилев, 25–26 окт. 2018 г. / Белорусско-российский ун-т ; ред.: М.К. Жуков [и др.]. – Могилев, 2018. – С. 57.

15. Ингибирующие свойства ванадатов металлов / Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова, И. И. Курило, И. М. Жарский // 79-я науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с междунар. участием): тез. докл. Минск. [Электронный ресурс] / отв. за издание И. М. Жарский; БГТУ. – Минск : БГТУ, 2015. – 29 с.

16. Исследование бесхромовой пассивации цинковых покрытий / Н.Е. Акулич, Н.П. Иванова, И.М. Жарский, Л.С. Грищенко // Химическая технология и техника : тезисы 81-й НТК профессорско-преподавательского состава, научных сотр. и аспирантов (с международным участием), Минск, 1-12 февраля 2017 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И.М. Жарский; УО БГТУ. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 63–64.

17. Экологически безопасные бесхромовые растворы пассивации гальванических цинковых покрытий / В.Г. Матыс, Г. Вейсага, В.А. Ашуйко, Н.Е. Акулич, И.Н. Кандидатова // Научно-технологические материалы функциональных материалов: тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции, Санкт-Петербург, РФ, 25-27 октября 2017 г. – СПб.: СПбГИКит, 2017 – С.30-31.

18. Влияние молибденовой пассивации на микроструктуру и коррозионное сопротивление гальванических цинковых покрытий / Н. Е. Акулич, К.Ю. Мурашко, Н. П. Иванова, И. М. Жарский // Химическая технология и техника: тезисы 82-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1-14 февраля 2018 г. / отв. за издание И. В. Войтов; УО БГТУ. – Минск: БГТУ, 2018. – С.72-73.

19. Бесхромовая пассивация гальванических цинковых покрытий с использованием ванадатов и молибдатов / Матыс, В.Г., Ашуйко В.А., Новикова Л.Н., Иванова Н.П., Акулич Н.Е. // V Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств». Санкт-Петербург, Россия, 3–6 декабря 2018 г. Сборник тезисов докладов; отв. ред. Д.В. Агафонов. – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 42-43.

20. Акулич, Н. Е. Бесхромовая пассивация гальванических цинковых покрытий / Н.Е. Акулич, И.М. Жарский, Н.П. Иванова // Химическая технология и техника : материалы 83-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 4-14 февраля 2019 г. / отв. за издание И.В. Войтов; УО БГТУ. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 104.

## РЕЗЮМЕ

*Андрейчик Надежда Евгеньевна*

### **Антикоррозионные ванадий- и молибденсодержащие конверсионные покрытия на неоцинкованной и оцинкованной углеродистой стали**

**Ключевые слова:** коррозия, углеродистая сталь, цинковое покрытие, пассивация, молибдат натрия, ванадат натрия, плотность тока коррозии, импеданс, конверсионное покрытие, пигмент.

**Цель исследования:** установить кинетические особенности и механизмы коррозии углеродистой стали с использованием разработанных ингибиторов ортованадатов металлов и защитных цинковых покрытий с конверсионными пленками на основе оксоанионов переходных металлов, и возможности использования полученных продуктов в качестве противокоррозионных пигментов в составе лакокрасочных материалов, а также защитно-коррозионных покрытий для углеродистой стали.

**Объект исследования:** углеродистая сталь 08кп в суспензии (в 3%-ном растворе NaCl) ортованадатов кальция, никеля, меди и цинка, полученных сольвотермическим способом или спеканием оксидов металлов; углеродистая сталь марки 08кп с нанесенными гальваническими цинковым и легированным ванадием цинковым покрытиями с последующими химически и электрохимически нанесенными в растворе ванадата или молибдата натрия конверсионными покрытиями.

**Методы исследования:** сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК–Фурье спектроскопия поглощения, спектрофотометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оптическая профилометрия, потенциодинамическая поляризация, электрохимическая импедансная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электросиловая микроскопия Кельвина.

Установлено, что растворы синтезированных пигментов  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$  при концентрации 1–5 г/дм<sup>3</sup> проявляют ингибирующие свойства по отношению к реакции электрохимического окисления углеродистой стали 08кп в 3%-ном растворе NaCl. Определены оптимальные параметры химической и электрохимической пассивации в растворах молибдата и ванадата натрия гальванических цинковых покрытий. Исследованы коррозионная стойкость и защитная способность конверсионных покрытий на основе молибдена и ванадия на гальваническом цинке. Определены химический состав и валентное состояние компонентов конверсионных покрытий. Получено легированное ванадием (1,5–4,1 % масс.) цинковое покрытие из щелочного электролита цинкования. Электрокинетическими методами изучены механизмы анодного растворения углеродистой стали 08кп в суспензии пигментов в 3%-ном растворе NaCl, а также пассивированных цинковых покрытий в 3%-ном растворе NaCl.

**Область применения:** антикоррозионные пигменты для лакокрасочной промышленности; промышленная антикоррозионная защита цинковых покрытий.

## РЭЗІЮМЭ

*Андрэйчык Надзея Яўгеньеўна*

### **Антыкаразійныя ванадый- і малібдэнзмяшчальныя канверсійныя пакрыцці на неацынкаванай і ацынкаванай вугляродзістай сталі**

**Ключавыя словы:** карозія, вугляродзістая сталь, цынкавае пакрыццё, пасівацыя, малібдат натрыю, ванадат натрыю, шчыльнасць току карозіі, імпе-данс, канверсійнае пакрыццё, пігмент.

**Мэта работы** – ўсталяваць кінэтычныя асаблівасці і механізмы карозіі вугляродзістай сталі з выкарыстаннем распрацаваных інгібітараў ортованадатаў металаў і ахоўных цынкавых пакрыццяў з канверсійных плёнкамі на аснове оксааніёнаў пераходных металаў, і магчымасці выкарыстання атрыманых прадуктаў у якасці супрацькаразійных пігментаў у складзе лакафарбавых матэрыялаў, а таксама ахоўна-каразійных пакрыццяў для вугляродзістай сталі .

**Аб'екты даследавання:** вугляродзістая сталь 08кп ў завісі (у 3%-ым раствору NaCl) ортованадатаў кальцыя, нікеля, медзі і цынку, атрыманых сольватэрмічным спосабам або спяканнем аксідаў металаў; вугляродзістая сталь 08кп з нанесенымі гальванічнымі цынкавымі і легаваным ванадыем цынкавымі пакрыцці з наступнымі хімічна і электрахімічна нанесенымі ў раствору ванадата або малібдата натрыю канверсійнымі пакрыццямі.

**Метады даследавання:** сканавальная электронная мікраскапія, энергадзісперсійная рентгэнаўская спектраскапія, рентгэнафазавы аналіз, ІЧ–Фур'е спектраскапія паглынання, спектрафотаметрыя, рэнтгенаўская фотаэлектронная спектраскапія, аптычная профіламетрыя, патенцыядынамічная палярызация, электрахімічная імпедансная спектраскапія, атамна-сілавая мікраскапія, сканавальная электрасілавая мікраскапія Кельвіна.

Устаноўлена, што раствору сінтэзаваных пігментаў  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$  пры канцэтрацыі 1–5 г/дм<sup>3</sup> праяўляюць інгібіруючыя ўласцівасці да рэакцыі электрахімічнага акіслення вугляродзістай сталі 08кп ў 3%-ным раствору NaCl. Вызначаны аптымальныя параметры хімічнай і электрахімічнай пасівацыі ў растворах малібдата і ванадата натрыю гальванічных цынкавых пакрыццяў. Даследаваны каразійная стойкасць і ахоўная здольнасць канверсійных пакрыццяў на аснове малібдэна і ванадыя на гальванічным цынку. Метадамі EDX і РФЭС вызначаны хімічны склад і валентны стан кампанентаў канверсійных пакрыццяў. Упершыню паказана магчымасць атрымання легаванага ванадыем (1,5–4,1 % мас.) цынкавага пакрыцця з шчолачнага электраліту цынкавання. Электрахімічнымі метадамі вывучаны механізм аноднага растварэння вугляродзістай сталі 08кп ў завісі пігментаў у 3%-ным раствору NaCl, а таксама пасівіраваных цынкавых пакрыццяў у 3%-ным раствору NaCl.

**Галіны выкарыстання:** антыкаразійныя пігменты для лакафарбавай прамысловасці; прамысловая антыкаразійная ахова цынкавых пакрыццяў.

## SUMMARY

Andreychik Nadejda Evgen'evna

### **Corrosion-resistant vanadium- and molybdenum- containing conversion coatings on non-galvanized and galvanized carbon steel**

**Keywords:** corrosion, carbon steel, zinc coating, passivation, sodium molybdate, sodium vanadate, corrosion current density, impedance, conversion coating, pigment

**Objective** – to establish the kinetic features and mechanisms of corrosion of carbon steel using the developed inhibitors of metal orthovanadates and protective zinc coatings with conversion films based on transition metal oxoanions, and the possibility of using the obtained products as anticorrosive pigments in the composition of paints and varnishes, as well as protective and corrosion coatings for carbon steel

**Object of study:** carbon steel 08kp in suspension (in 3% NaCl solution) of calcium, nickel, copper and zinc orthovanadates obtained by solvothermic method or sintering of metal oxides; carbon steel 08kp with electroplated zinc and vanadium-alloyed zinc coatings followed by chemically and electrochemically applied in a solution of vanadate or sodium molybdate conversion coatings.

**Methods:** scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray analysis, X-ray phase analysis, IR-Fourier absorption spectroscopy, spectrophotometry, X-ray photoelectron spectroscopy, optical profilometry, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, atomic force microscopy, scanning Kelvin probe force microscopy.

It was found that solutions of synthesized pigments  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{V}_2\text{O}_9$ , at a concentration of 1-5 g/dm<sup>3</sup> exhibit inhibitory properties in relation to the electrochemical oxidation reaction of carbon steel 08kp in a 3% NaCl solution. The optimal parameters of chemical and electrochemical passivation in solutions of sodium molybdate and sodium vanadate of electroplated zinc coatings are determined. The corrosion resistance and protective ability of conversion coatings based on molybdenum and vanadium on galvanic zinc are investigated. The chemical composition and the valence state of the components of the conversion coatings were determined by the EDX and XPS methods. The possibility of obtaining vanadium-doped (1.5–4.1 % wt.) zinc coating from an alkaline galvanizing electrolyte is shown for the first time. Electrokinetic methods were used to study the mechanism of anodic dissolution of 08kp carbon steel in a suspension of pigments in 3% NaCl solution, as well as passivated zinc coatings in 3% NaCl solution.

**Fields of application:** anticorrosive pigments for the paint and varnish industry; industrial anticorrosive protection of zinc coatings.



Научное издание

**Андрейчик** Надежда Евгеньевна

**АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ВАНАДИЙ- И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ  
КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА НЕОЦИНКОВАННОЙ И  
ОЦИНКОВАННОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

Ответственный за выпуск *Н. Е. Андрейчик*

Подписано в печать 02.11.2021. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,0.  
Тираж 60 экз. Заказ 341

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.