

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**



На правах рукописи

Желудкова Екатерина Александровна

**Разработка процессов бесхроматной пассивации
гальванически оцинкованной стали**

2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Абрашов Алексей Александрович
доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Князева Лариса Геннадьевна
главный научный сотрудник ФГБНУ
«Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»

кандидат химических наук,
Поляков Николай Анатольевич
заведующий лабораторией строения поверхностных слоев ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится «25» января 2024 г. в 10 часов 30 минут на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.07 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, аудитория 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте:

https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «22» декабря 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета РХТУ 2.6.07
кандидат технических наук



Т.А. Чуднова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Для защиты от коррозии стальных изделий широко используют цинковые покрытия, наносимые гальваническим или горячим способом. Цинковые покрытия обладают высокой защитной способностью по отношению к стали и обеспечивают электрохимический характер ее защиты от коррозии во влажной атмосфере. Однако цинковые покрытия, вследствие высокой электроотрицательности, обладают низкой коррозионной стойкостью и быстро разрушаются в коррозионных средах. До настоящего времени наиболее широко применяемым способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома, несмотря на серьезный недостаток этого процесса – высокую токсичность используемых растворов. В случае попадания растворов хроматирования в окружающую среду (например, вследствие аварий, утечек), присутствующие в них хроматы наносят ей существенный ущерб. Пассивирующие хроматные покрытия также содержат токсичные соединения Cr (VI). Так, например, в составе хроматированных деталей современных автомобилей может содержаться до 200 мг/м² шестивалентного хрома.

В настоящее время в большинстве развитых стран приняты законы, нормирующие ПДК Cr (VI) в питьевой воде, водоемах и стоках, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений Cr (VI) в машиностроении и электронике.

Наряду с высокой защитной способностью, достоинством конверсионных хроматных пленок является их способность к саморегенерации, что значительно продлевает срок службы металлоконструкций.

Недостатком хроматных покрытий является низкая термостойкость: при нагревании (до температур 160°C и выше) их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих, например, в подкапотном пространстве или других «горячих точках» автомобиля.

Пассивация в растворах на основе соединений менее токсичного трехвалентного хрома не нашла широкого практического применения, поскольку формирующиеся пассивирующие пленки не удовлетворяют требованиям по механической прочности, защитной способности и саморегенерации.

Более перспективны относительно новые процессы хромитирования IV поколения с последующим нанесением поверхностного защитного слоя в пленкообразующих растворах с наночастицами кремния, так называемых силлерах. Хромитные покрытия IV поколения способны, как и хроматные пленки, к саморегенерации и выдерживают 300 часов в камере соляного тумана до первых проявлений белой коррозии. Однако эти процессы пока еще не находят широкого практического применения из-за относительной сложности реализации и контроля, а также дороговизны по сравнению с хроматированием.

В связи с ужесточением экологических требований к продукции машиностроения и электроники в РФ ограничивается использование токсичных соединений таких металлов, как никель, кобальт, хром при формировании защитно-декоративных покрытий на поверхности металлов, поэтому разработка процессов получения на цинке конверсионных защитных покрытий, не содержащих соединений этих металлов, является актуальной научно-технической задачей.

Перспективной альтернативой хроматным покрытиям, согласно литературным сведениям, могут быть покрытия, формирующиеся в растворах, содержащих вместо хромат-ионов экологически более безопасные соединения редкоземельных металлов (РЗМ).

Цель работы

Разработка процесса нанесения на оцинкованные стальные поверхности защитных бесхроматных конверсионных покрытий с целью замены токсичных процессов хроматирования и исследование механических и физико-химических характеристик получаемых покрытий.

Задачи работы

Для достижения цели решались следующие задачи:

- установление закономерностей формирования бесхроматных конверсионных покрытий и зависимости их характеристик от состава растворов и параметров процесса;
- оценка влияния концентрации соединений РЗМ в церийсодержащем растворе пассивации на защитные характеристики получаемых покрытий;
- оценка влияния концентрации метасиликата натрия в кремнийсодержащем растворе пассивации на защитные характеристики получаемых покрытий;
- разработка методики оценки способности конверсионных покрытий к самозалечиванию;
- определение химического состава полученных конверсионных бесхроматных покрытий;
- исследование защитной способности и износостойкости полученных покрытий и их сравнение со свойствами радужных хроматных покрытий;
- определение прочности сцепления ЛКП с цинковой поверхностью, пассивированной в разработанных растворах;
- оптимизация составов растворов и режимных параметров процессов получения разработанных покрытий;
- исследование стабильности разработанных растворов пассивации и разработка режимов их корректировки.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые установлено, что введение азотнокислого лантана в церийсодержащий раствор для пассивации цинка приводит к увеличению защитной способности формирующихся покрытий при соотношении ионов церия к ионам лантана в растворе, равном 2:1, при суммарной концентрации РЗМ в растворе, равной 3 г/л, показано, что увеличение защитной способности происходит вследствие снижения количества и диаметра пор в покрытиях.

2. Впервые обнаружено, что в процессе самозалечивания во вновь сформированных на поврежденных участках церий-лантансодержащих покрытиях возрастает доля соединений Ce^{3+} .

3. Впервые установлены стабилизаторы перекиси водорода, которые не только увеличивают ресурс и стабильность пассивирующих растворов, но и не снижают защитную способность формирующихся кремний- и церий-лантансодержащих покрытий.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны технологические процессы нанесения защитных кремний- и церий-лантансодержащих покрытий на оцинкованные поверхности, способные заменить высокотоксичные процессы хромирования. Разработанные покрытия могут быть использованы как в качестве самостоятельных защитных покрытий, так и в качестве адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия.

Разработана новая комплексная методика оценки способности конверсионных покрытий к самозалечиванию.

Установлено, что введение пирофосфата натрия в раствор для формирования пассивирующих конверсионных церийсодержащих покрытий увеличивает ресурс в 2 раза и стабильность раствора в 5 раз, а введение пирофосфата натрия в сочетании с сахаринном в раствор для формирования пассивирующих конверсионных кремнийсодержащих покрытий увеличивает ресурс в 2,5 раза и стабильность раствора в 6 раз.

Методология и методы исследования

Для достижения цели диссертационного исследования использовались общенаучные теоретические и экспериментальные методы, в т.ч. поиск и анализ литературы, постановка задач работы, определение способов их решения, проведение экспериментов с целью установления закономерностей в исследуемой области, анализ полученных результатов.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов работы обусловлена следующими факторами: поставленная задача не противоречит теоретическим основам формирования конверсионных покрытий; при выполнении работы использовано современное исследовательское и испытательное оборудование с применением современных методов оценки структурно-морфологических и технологических параметров разрабатываемых церий-лантан- и кремнийсодержащих покрытий на поверхности гальванически оцинкованной стали; полученные экспериментальные результаты воспроизводимы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость характеристик конверсионных покрытий от состава растворов и параметров процесса формирования покрытий.
2. Данные о способности покрытий к самозалечиванию, предполагаемый механизм самозалечивания церий- и церий-лантансодержащих покрытий.
3. Результаты оценки функциональных свойств разработанных пассивирующих покрытий.
4. Режим корректировки разработанных растворов пассивирования оцинкованных поверхностей.

Личный вклад автора

Автором лично выполнены все эксперименты по разработке процессов осаждения кремний-, церий- и церий-лантансодержащих покрытий, в т.ч. оптимизации составов и режимных параметров процессов, исследовании покрытий на конфокальном лазерном микроскопе LEXT – OSL 4100 и сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro C, эллипсометрическому определению толщины покрытий, коррозионным испытаниям в камере соляного тумана, а также обработке и представлению результатов в виде графиков, таблиц и диаграмм. Автор предложил комплексную методику оценки способности покрытий к самозалечиванию.

Апробация работы

Основные результаты исследования были представлены на 25 научно-практических конференциях, в т.ч. III Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича (2023 г.), II Международная научно-практическая конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии» (2023 г.); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2019 г.); VII, XIII Международные научные конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (2015 и 2022 гг.); 27 и 28 th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials (Metal 2017, Metal 2018); IV – VI, Международные научные конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии»: «NFMHT» (2016, 2017, 2018 гг.); XII, XIII, XIV Международные конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ» (2016-2018 гг.); I и II Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова (2017 и 2020 гг.) и др.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 22 научные работы, в том числе 1 монография, 11 статей, из них 5 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или Scopus, 1 статья в журнале, входящем в текущий перечень ВАК; 5 статей в

изданиях, индексируемых в РИНЦ, 7 тезисов докладов – в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 3 патента РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 184 страницы, включая 86 рисунков, 35 таблиц, библиографию из 189 наименований и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность, цель и задачи исследования, отражены решаемые в диссертации задачи, новизна полученных результатов, а также их научная и прикладная значимость, выделены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором приведены данные о наиболее перспективных технологиях получения экологически рациональных бесхроматных пассивирующих покрытий на оцинкованной стали, сопоставимых по коррозионной стойкости и защитной способности с хроматными слоями. Проведен анализ составов известных растворов для формирования конверсионных бесхроматных покрытий. Рассмотрена способность конверсионных покрытий на поверхности оцинкованной стали к самозалечиванию, а также методы исследования процесса самозалечивания. Приведены сведения о влиянии ионов Cr^{6+} и Se^{n+} на организм человека, а также значения предельно допустимых концентраций и классов опасности указанных и других возможных загрязнителей.

Во второй главе приведена методика исследований.

В качестве образцов для нанесения пассивирующих покрытий использовали оцинкованные гальваническим способом пластины холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении. Цинкование стальных образцов проводилось в слабокислом электролите состава: ZnCl_2 60–120 г/л; NH_4Cl 200–220 г/л; H_3BO_3 20 г/л; ЦКН-3 30 мл/л ($i_k = 2,0$ А/дм²; t 20°C; pH 4,5–6,0). Толщина цинкового покрытия составляла $10 \pm 0,2$ мкм.

Защитную способность (ЗС) покрытий определяли по ГОСТ 9.302-88 капельным методом с использованием 5% раствора уксуснокислого свинца. Согласно методике защитную способность покрытия оценивали как время (в секундах) до появления под каплей продуктов коррозии цинка (черного цвета).

Состав поверхностных слоев изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на установке OMICRON ESCA+ XPS (Германия) и методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro C (США).

Коррозионные испытания пассивированных в разработанных растворах оцинкованных образцов, в т.ч. с лакокрасочным покрытием, нанесенным поверх пассивирующего слоя,

проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии с международным стандартом ASTM B117, ГОСТ 9.401-2018. Глубину распространения коррозии от надреза оценивали непосредственно после окончания коррозионных испытаний.

Поляризационные измерения проводили на потенциостате Autolab PGT302N в потенциодинамическом режиме в 3 %-м растворе NaCl при скорости развертки 0,5 мВ/с.

Толщину формирующихся пленок определяли эллипсометрическим методом на эллипсометре SENreasech 4.0 (SENTECH, Германия).

Для оценки термостойкости покрытий их подвергали термошоку - нагреву в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ в течение 1 ч при температуре 160 °С, 200 °С и 250 °С с последующим охлаждением на воздухе. После этого определяли защитную способность покрытий.

Для проведения импедансометрических исследований использовали потенциост ИРС-Pro MF с блоком FRA-2. Обработку полученных спектров импеданса и моделирование эквивалентных схем выполняли при помощи программ ZMonitor и DSC.

Структуру и количество пор в пассивирующих покрытиях определяли по двух- и трехмерным изображениям поверхности образцов, полученным на конфокальном лазерном микроскопе LEXT - OSL 4100 (Olympus Corporation, Япония). Стойкость к истиранию исследовали на модифицированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135 (Великобритания) по количеству оборотов фетрового диска, приводящему к фиксируемому снижению толщины покрытий и их ЗС. Адгезию ЛКП к оцинкованной поверхности определяли методом отрыва на цифровом адгезиометре PosiTest AT (США) и по ГОСТ 9.032-74 -определением глубины распространения коррозии от надреза.

Способность конверсионных покрытий к самозалечиванию оценивали по разработанной комплексной методике, заключающейся в исследовании нанесенных на поверхность пассивированных образцов дефектов (в виде царапин или отпечатков алмазной пирамиды Виккерса) с различной заданной и воспроизводимой площадью на наличие продуктов коррозии цинка после ускоренных испытаний на самозалечивание (24 часа в 0,003 М растворе хлорида натрия). Согласно методике, критериями, по которым оценивали способность покрытий к самозалечиванию, являлись: внешний вид дефектов на СЭМ-изображениях; изменение геометрических размеров; изменение содержания церия на поврежденных участках покрытия относительно исходного состава. Геометрические размеры дефектов (отпечатков) измеряли на оптическом профилометре (SuperView W1, CHOTEST, Китай), внешний вид и элементный состав оценивали на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro C до и после ускоренных испытаний.

В главе 3 описаны объекты исследований, приведены и обсуждены результаты экспериментов.

На основании литературных данных и с учетом результатов ранее выполненных автором работ для формирования церийсодержащих покрытий, в качестве базовых были

выбраны растворы, содержащие ионы церия, которые вводились в раствор в виде азотнокислой соли $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и перекись водорода (H_2O_2) в качестве окислителя.

Для формирования кремнийсодержащих покрытий – растворы, содержащие силикат-ионы, которые вводились в раствор в виде метасиликата натрия $[\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ и перекись водорода (H_2O_2).

Исследования зависимости внешнего вида и защитной способности кремний- и церийсодержащих покрытий от концентраций основных компонентов в конвертирующих растворах позволили установить, что в интервале концентраций 3-5 г/л Ce^{3+} (9-15 г/л нитрата церия) и 5-15 мл/л 37% H_2O_2 на поверхности оцинкованных изделий формируются однородные сплошные покрытия с максимальной защитной способностью (15-20 с экспресс-методом капли). В интервале концентраций 20-35 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 20-30 мл/л 37% H_2O_2 в растворе на оцинкованной поверхности формируются однородные с радужным отливом покрытия с низкой, но максимальной в исследуемом диапазоне концентраций метасиликата натрия и перекиси водорода защитной способностью (8-10 с, экспресс-методом капли).

Параметры процессов пассивации представлены в таблице 1. Покрытия с наибольшими значениями защитной способности формируются за 40-60 с в кислых растворах пассивации, в которых происходит частичное растворение цинкового покрытия, необходимое для образования конверсионного слоя. Преимуществом технологии пассивации в кремнийсодержащем растворе, по сравнению с пассивацией в церийсодержащем растворе, является меньшая энергоёмкость, поскольку покрытия формируются при комнатной температуре. Оптимальный диапазон продолжительности процесса пассивации в разработанных растворах определялся по величине защитной способности формирующихся кремний- и церийсодержащих покрытий. Пребывание оцинкованных изделий в церийсодержащем растворе более 60 с нарушает однородность покрытий и приводит к снижению защитных характеристик. Обработку в кремнийсодержащем растворе можно проводить в диапазоне 60-90 с. Установлено, что покрытия с максимальной защитной способностью в обоих случаях формируются после их сушки при температуре 40-80°C в течение 10-15 мин.

Таблица 1 – Рабочие параметры процессов пассивации

	Si-содержащий раствор	Ce-содержащий раствор
рН раствора	1,5-2,5	2,5-3,5
Температура раствора, °С	20-35	40-50
Продолжительность процесса, с	60-90	30-60
Температура сушки, °С	40-80	40-80

Исследовано влияние ряда органических и неорганических добавок, которые, согласно литературным данным, оказывают положительное влияние на защитные характеристики конверсионных покрытий. Значительного положительного эффекта от введения органических добавок в церий- и кремнийсодержащий растворы не обнаружено.

Введение борной кислоты в церийсодержащий раствор пассивации в количестве 0,7-1,5 г/л способствует увеличению защитной способности формирующихся покрытий и стабильному поддержанию значений pH раствора на уровне (3,0-3,3), что позволило снизить частоту корректировки кислотности раствора.

Введение 0,2-0,5 г/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) в кремнийсодержащий раствор пассивации приводит к резкому увеличению защитной способности покрытий с 15 до 35 с (экспресс-метод капли), а дальнейшее увеличение концентрации ОЭДФ нецелесообразно, поскольку при этом ухудшаются защитные характеристики покрытия.

Была исследована возможность улучшения защитных характеристик покрытий за счет введения в церийсодержащий раствор, наряду с ионами церия, ионов других РЗМ, например La^{3+} или Y^{3+} . Наилучший результат достигался при введении в раствор ионов La^{3+} , при соблюдении постоянства суммарной концентрации ионов РЗМ в растворе, равной 3 г/л. Было обнаружено, что введение в раствор 0,8-1,2 г/л La^{3+} способствует увеличению защитной способности почти в 2 раза (с 60 до 110 с, экспресс-методом капли).

Исследования на лазерном конфокальном микроскопе позволили установить, что увеличение защитной способности покрытий, сформированных в растворах, содержащих La^{3+} , происходит вследствие снижения количества и диаметра пор в покрытиях (рисунок 1). Беспористое покрытие толщиной 120 нм формируется при содержании в растворе 0,75 г/л La^{3+} .

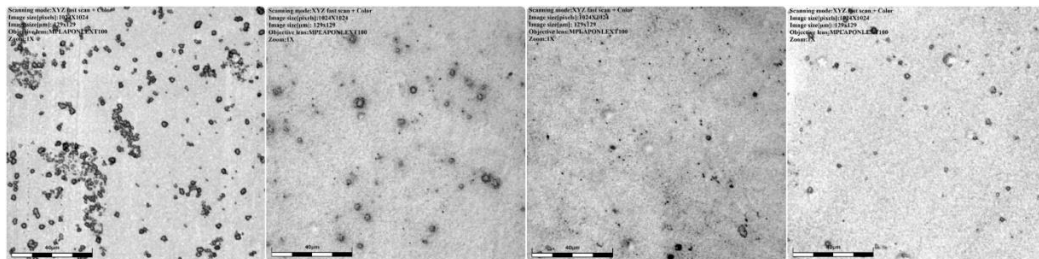


Рисунок 1 – Фотографии, полученные на конфокальном лазерном микроскопе, поверхности оцинкованных образцов с покрытиями, сформированными в растворах без La^{3+} и при соотношении концентраций $\text{Ce}^{3+}/\text{La}^{3+}$: а) 1:0; б) 11:1; в) 2:1; г) 11:5, общее содержание ионов РЗМ 3,0 г/л

В связи с тем, что одним из основных компонентов разрабатываемых растворов является перекись водорода, стабильность этих растворов оказалась невысокой: защитные характеристики формирующихся в них покрытий ухудшались после 0,5-2,0 недель старения растворов со 110 с до 25 с для Ce-La-содержащих и с 35 с до 8 с для Si-содержащих покрытий.

С целью повышения стабильности растворов был исследован ряд органических и неорганических ингибиторов разложения перекиси водорода, описанных в литературе, таких как сахарин, сульфат магния, глицин, пиродифосфат натрия/калия. Изменение содержания перекиси водорода в конвертирующих растворах при их старении проиллюстрировано на рисунке 2.

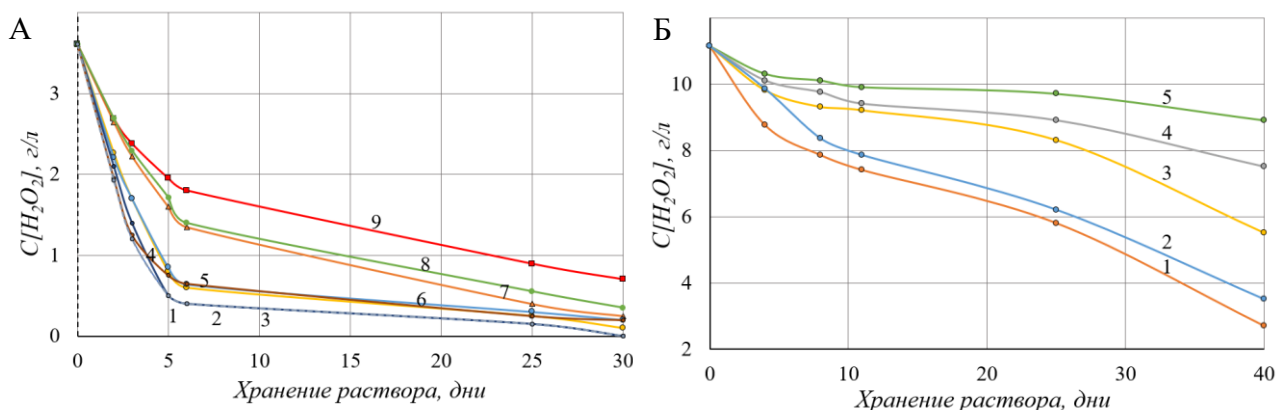


Рисунок 2 – Изменение концентрации H_2O_2 в Ce-La-содержащем (А) и Si-содержащем (Б) растворах при старении:

А. 1 – без стабилизатора, 2 – $MgSO_4$ (10 мг/л), 3 – $C_2H_5NO_2$ (10 мг/л), 4 – $C_6H_8O_7$ (100 мг/л),
5 – $C_7H_5NO_3S$ (5 мг/л), 6 – $C_7H_5NO_3S$ (20 мг/л), 7 – $Na_4P_2O_7$ (50 мг/л),
8 – $Na_4P_2O_7$ (80 мг/л) + $C_7H_5NO_3S$ (10 мг/л), 9 – $Na_4P_2O_7$ (100 мг/л)

Б. 1 – без стабилизатора, 2 – $MgSO_4$ (50 мг/л), 3 – $Na_4P_2O_7$ (10 мг/л), 4 – $C_7H_5NO_3S$ (100 мг/л),
5 – $C_7H_5NO_3S$ (50 мг/л) + $Na_4P_2O_7$ (5 мг/л)

Наименьшее снижение защитной способности покрытий и содержания перекиси водорода за 30 дней старения церий-лантансодержащего раствора наблюдалось после введения в его состав пирофосфата натрия или калия (до 100 мг/л). За 25 дней старения раствора без стабилизатора концентрация перекиси уменьшилась в 24 раза. В растворе, содержащем 50-100 мг/л пирофосфата натрия или калия, концентрация перекиси водорода снизилась в 4 раза. Наряду с этим было установлено, что введение в церийсодержащий раствор пирофосфата натрия или калия приводит к увеличению защитной способности покрытий ~ на 30% (экспресс метод капли), чего не наблюдалось при введении других опробованных стабилизаторов перекиси водорода.

Наименьшая скорость разложения перекиси водорода при старении кремнийсодержащего раствора наблюдалось при совместном введении 500 мг/л сахарина и 4мг/л пирофосфата калия/натрия. За 25 дней хранения раствора без стабилизаторов концентрация перекиси водорода уменьшилась на 48%, а при использовании комбинированного стабилизатора (пирофосфат + сахарин) на 13%. Введение указанных стабилизаторов в кремнийсодержащий пассивирующий раствор на защитной способности покрытий практически не отразилось.

Обзорные РФЭ спектры церий-лантансодержащих покрытий выявили наличие в покрытии соединений церия, лантана, цинка и кислорода. Индивидуальные спектры $Ce3d$, $La3d5$, $Zn2p3$ и $O1s$ показали, что покрытие состоит из гидроксидов и оксидов Zn^{2+} и Ce^{4+} , Ce^{3+} и La^{3+} (рисунок 3).

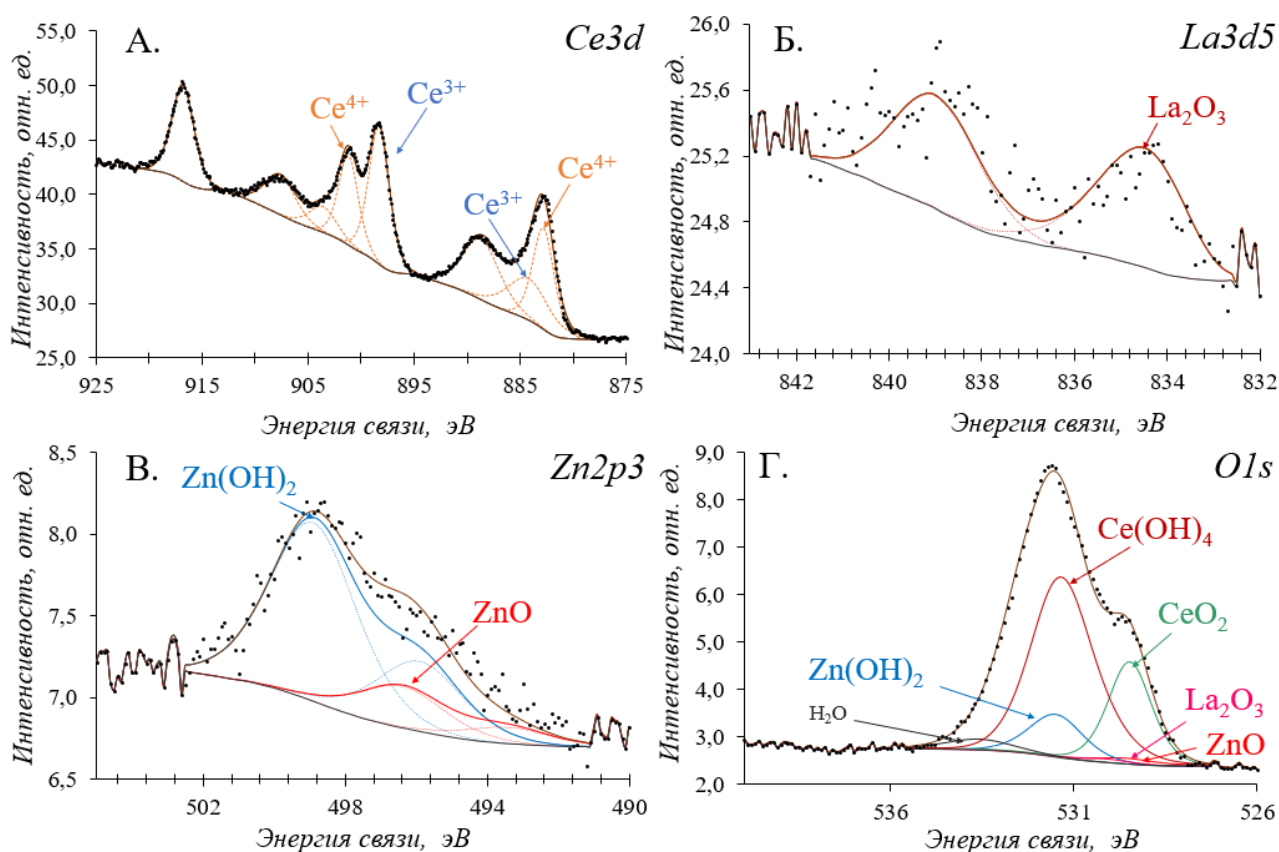
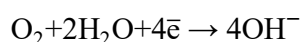
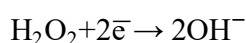
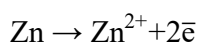
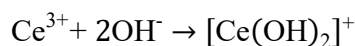
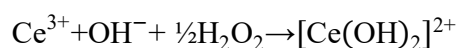


Рисунок 3 – Индивидуальные РФЭ спектры церия (А), лантана(Б), цинка(В) и кислорода (Г) в церий- лантансодержащем покрытии

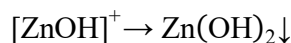
В процессе формирования покрытия в церий-лантансодержащем растворе происходит частичное растворение цинковой основы и подщелачивание раствора на границе раздела фаз:



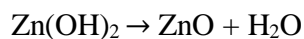
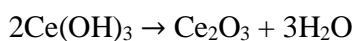
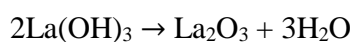
С учетом результатов РФЭС можно предположить протекание следующих реакций:



При достижении значения рН гидратообразования на границе раздела фаз присутствующие в растворе соединения Ce^{4+} , Ce^{3+} и La^{3+} образуют соответствующие гидроксиды:



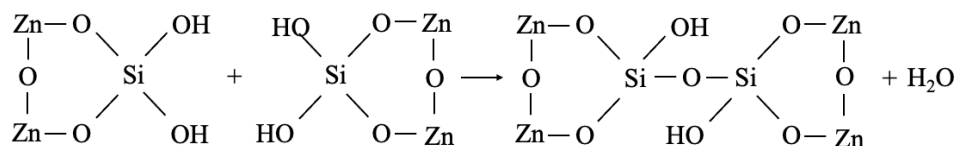
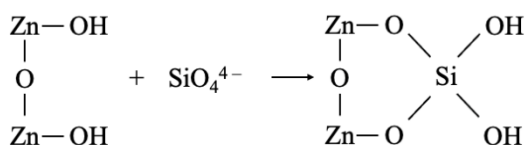
При последующей сушке происходит частичное обезвоживание покрытия:



Таким образом, покрытие состоит из оксидов и гидроксидов цинка, лантана и церия различной валентности.

Исследован химический состав кремнийсодержащих пассивирующих покрытий. Обзорные РФЭ спектры покрытия, сформированного в рабочем растворе, свидетельствуют о наличии в покрытии кремния, кислорода, цинка, углерода и фосфора.

По результатам РФЭ спектроскопии можно предположить, что в состав покрытия входят силикатный полимер и фосфонат цинка.



Исследование структуры покрытий с применением сканирующих лазерного конфокального и электронного микроскопов показали, что хроматное и церий-лантансодержащее покрытие имеет мелкокристаллическую структуру, в то время как кремнийсодержащее покрытие характеризуется аморфной структурой, что согласуется с вышеприведенными механизмами их формирования.

Эллипсометрическим методом было определено, что толщина церий-лантансодержащих покрытий составляет 110-120 нм, а кремнийсодержащих – 320-330 нм, что существенно меньше толщины радужных хроматных слоев (до 1000 нм). Удельные массы церийсодержащих, церий-лантансодержащих и кремнийсодержащих покрытий составляют 0,54, 0,75 и 0,83 г/м² соответственно, а хроматного - 1,3 г/м².

Способность покрытий к самозалечиванию оценивали по изменению внешнего вида и химического состава покрытий внутри дефектов на пассивированной поверхности оцинкованных образцов в процессе ускоренных испытаний на самозалечивание. Объектом сравнения в этих экспериментах служило радужное хроматное покрытие на поверхности оцинкованной стали, сформированное в растворе широко используемой на предприятиях РФ композиции ЦКН-23.

На поверхность покрытий наносили дефекты двух типов: 1. царапины постоянной ширины и глубины, которые наносили на установке, позволяющей регулировать угол между

гранью алмазного индентора и поверхностью образца, а также силу давления индентора на образец; 2. отпечатки правильной четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса.

Фотографии царапин на образцах с хроматным покрытием до и после 24 часов испытаний в 0,003 М растворе NaCl, полученные на конфокальном и сканирующем электронном микроскопах, как и ожидалось, подтвердили способность к саморегенерации хроматных пленок: продукты коррозии цинка в царапинах отсутствовали, внешний вид дефектов практически не изменился.

Результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в пяти точках, расположенных на линиях, перпендикулярных царапине, показали значительное увеличение содержания хрома относительно исходного содержания в царапине (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты РСМА, % масс (хроматное покрытие)

Элемент	Массовый процент, %		Изменение элементного состава
	До испытаний	После 24 ч испытаний	
O	3,7	4,8	+ 30 %
Zn	95,1	90,7	- 5 %
Cr	1,2	4,5	+ 275 %

Полученные результаты подтверждают релевантность выбранных критериев оценки способности конверсионных покрытий к самозалечиванию.

Выявлена способность к самозалечиванию покрытий, сформированных в пассивирующем церий-лантансодержащем растворе при суммарной концентрации ионов РЗМ 3 г/л и 4 г/л и соотношении концентраций церия к лантану равном 2:1. Царапины после коррозионных испытаний в 0,003 М растворе NaCl полностью покрываются однородным тонким слоем вновь образовавшегося защитного покрытия, продукты коррозии цинка в царапинах не обнаружены. Процесс самозалечивания покрытий, сформированных в растворе с суммарным содержанием РЗМ 3 г/л, протекает более выражено: зафиксировано увеличение содержания церия в царапине на 31 %, что ~ в 4,4 раза больше, по сравнению с результатом для раствора с суммарной концентрацией РЗМ 4 г/л.

Исследовано изменение поверхности в отпечатках правильной четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса на образцах с церий-лантансодержащим и хроматным покрытиями до и после ускоренных испытаний в 0,003 М растворе NaCl в течение 24 и 72 часов.

В наиболее глубоких точках отпечатков (глубиной 2,5 мкм или 9,4 мкм) на образце с хроматным покрытием наблюдалось образование зародышей продуктов коррозии цинка после 24 часов коррозионных испытаний, которые увеличились в размерах через 72 часа, в то время как внешний вид боковых стенок пирамидальных отпечатков сохранился (рисунок 4а). Результаты РСМА образцов с хроматным покрытием после ускоренных испытаний на самозалечивание показали увеличение содержания хрома на 300% в самой глубокой точке

отпечатков (глубиной 2,5 мкм или 9,4 мкм), содержание цинка незначительно снизилось в обоих случаях (рисунок 4а).

Внешний вид отпечатков различной глубины на образце с церий-лантансодержащим покрытием за 24 часа испытаний не изменился, так же, как и профиль поперечного сечения царапины, что свидетельствует о наличии защитной барьерной пленки на их поверхности. Результаты РСМА показали резкое увеличение содержания церия (+800% от исходного состава в исследуемой точке) при постоянстве значений содержания цинка в самой нижней точке отпечатка глубиной 2,5 мкм. В точке, расположенной по центру боковой грани отпечатка содержание РЗМ увеличивается через 24 часа испытаний, но не так сильно (+8% церия). После 72 часов выдержки в коррозионной среде NaCl отпечаток глубиной 2,5 мкм начал частично заполняться продуктами коррозии цинка. Профиль поперечного сечения отображает схожее изменение поверхности образца и отпечатка, происходящего в результате химического взаимодействия со средой. В отпечатке глубиной 9,4 мкм концентрация церия и лантана увеличилась на 100% от исходного состава в исследуемой точке только через 72 часа ускоренных испытаний (рисунок 4б).

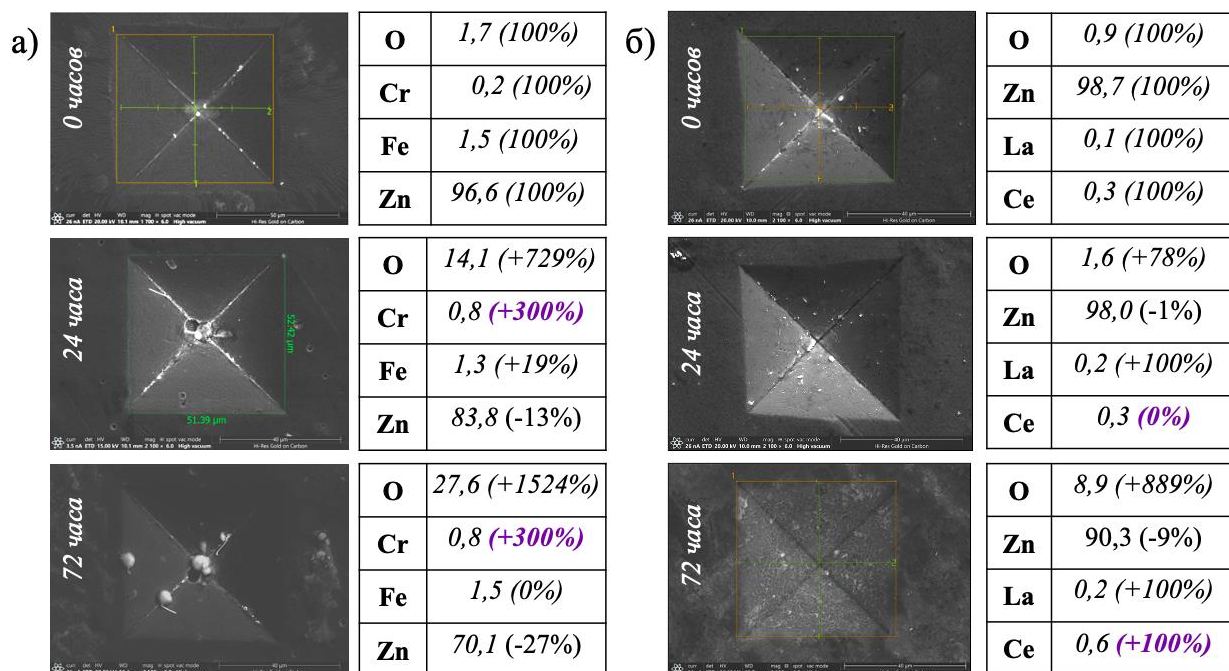


Рисунок 4 – СЭМ-фотографии отпечатков пирамиды Виккерса на образцах с хроматным (а) и церий-лантансодержащем (б) покрытиями с результатами РСМА (% масс.) в нижней точке отпечатка до и после испытаний в 0,003 М растворе NaCl

После 24 часов коррозионных испытаний образцов с хроматным покрытием усредненное содержание хрома по всей площади отпечатков глубиной 2,5 мкм и 9,4 мкм увеличилось на 78% и 90% соответственно. После 24 часов коррозионных испытаний образцов с церий-лантансодержащим покрытием усредненное содержание церия по всей

площади отпечатка глубиной 2,5 мкм увеличилось на 40%, и не изменилось в отпечатке глубиной 9,4 мкм. Таким образом, более глубокий отпечаток не покрылся защитной церий-лантансодержащей пленкой за 24 часа испытаний. Однако, после 72 часов испытаний усредненное содержание церия по всей площади отпечатка глубиной 9,4 мкм увеличилось на 30%, одновременно увеличилось содержание кислорода на 144%. Содержание цинка на всех этапах исследования состава отпечатков различной глубины не увеличивалось.

Установлено, что способностью к саморегенерации обладают церий-лантансодержащее и хроматное покрытие, но у последних она более выражена. Оба покрытия с одинаковой скоростью способны повторно пассивировать дефекты глубиной 2,5 мкм, но скорость заживления дефектов глубиной 9,4 мкм у церий-лантансодержащих покрытий снижается - способность к самозалечиванию начинает проявляться только через 72 часа испытаний. Изменение внешнего вида хроматных пленок и образование сферических зародышей на поверхности отпечатков, возможно, является следствием разной пластичности самих пленок. Хроматное покрытие является более хрупким и в глубине отпечатка из-за его растрескивания оголяется цинк, а оксидное церий-лантансодержащее покрытие, являясь более тонким и пластичным, вдавливается вглубь индентором и сплошность его нарушается в меньшей степени.

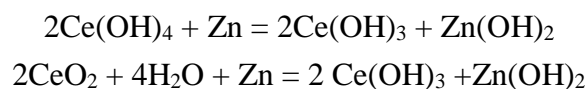
Определен состав церий-лантансодержащего покрытия в царапине до и после 24 часов ускоренных испытаний на самозалечивание (таблица 3).

Таблица 3 – Состав церий-лантансодержащего покрытия в царапине до и после ускоренных испытаний на самозалечивание в 0,003 М растворе NaCl

Название пика	Исходный состав покрытия, ат.%, доля от общего содержания Се		Исходный состав в царапине, ат.%, доля от общего содержания Се	Состав в царапине после испытаний, ат.%, доля от общего содержания Се			
O1s	66,24		69,72	69,34			
Zn2p3	13,72		16,92	13,77			
Ce3d	Ce(IV)	11,90 (84%)	14,17	7,94 (84%)	9,45	9,45 (75%)↓	12,60↑
	Ce(III)	2,27 (16%)		1,51 (16%)		3,15 (25%)↑	
La3d5	5,87		3,91	4,29			

Обзорный РФЭ спектр показал относительное увеличение общего содержания церия в царапине после ускоренных испытаний на самозалечивание. Наряду с этим индивидуальный спектр Ce3d показал, что доля Ce³⁺ в покрытии в царапине увеличивается в 1,2-1,5 раза.

С учетом полученных результатов процесс самозалечивания дефектов на оцинкованной поверхности с церий- и церий-лантансодержащим покрытием может быть описан следующими уравнениями:



Экспериментально установлено, что кремнийсодержащие пассивирующие покрытия способностью к самозалечиванию не обладают.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) показали, что по защитной способности кремнийсодержащие (92 ч), церий-лантансодержащие покрытия (85 ч) сопоставимы с радужными (100 ч) и превосходят бесцветные хроматные покрытия (16 ч) (рисунок 5). Следует отметить, что, несмотря на то, что Се-La-содержащие покрытия ~ в 4,2 раза тоньше, а Si-содержащие покрытия ~ в 1,5 раза тоньше хроматных покрытий, они практически не уступают последним по защитным и адгезионным свойствам. Се-содержащие покрытия проявили меньшую защитную способность - время до появления очагов белой коррозии на них составляло 35 часов, в связи с чем они могут быть рекомендованы для условий межоперационного хранения изделий с гальванически оцинкованной поверхностью.

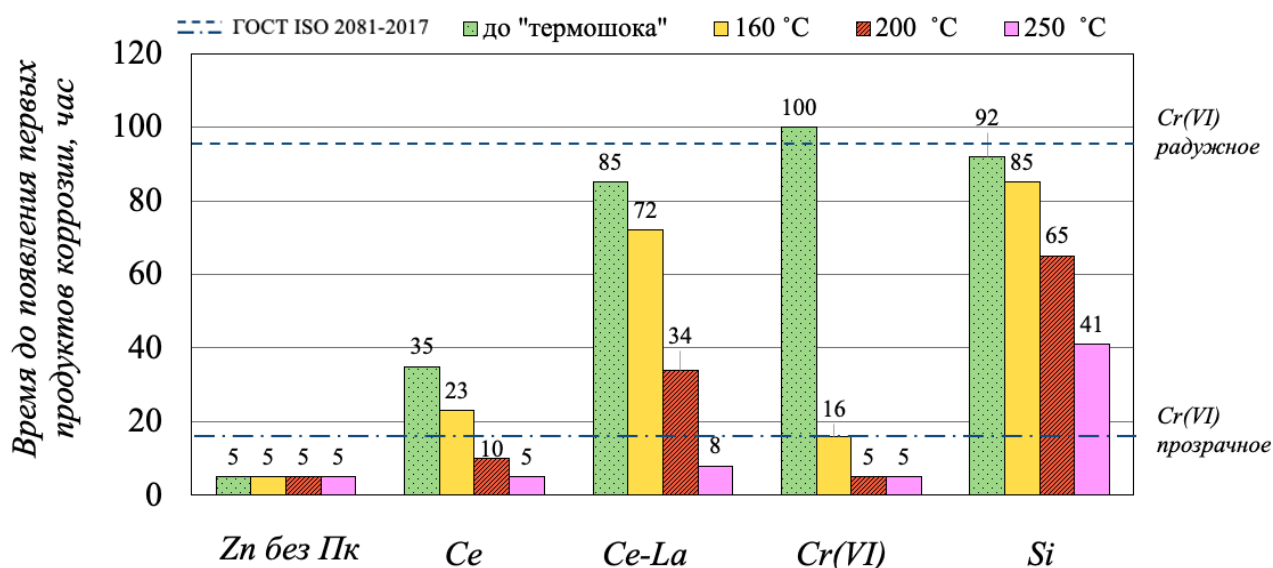


Рисунок 5 – Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана образцов с покрытиями до и после термообработки

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур (термошок) было исследовано изменение защитной способности покрытий в результате термообработки в течение 1 часа при температуре 160°C, 200°C и 250°C (рисунок 5). Разработанные кремнийсодержащие, церий-лантансодержащие и церийсодержащие покрытия выдерживают термообработку при температуре 160°C продолжительностью 1 час без существенного ухудшения защитных характеристик. После обработки при температуре 200°C защитная способность кремнийсодержащих покрытий снижается на 30%, церий-лантансодержащих покрытий на 60%, церийсодержащих на 71%, а хроматных на 95%. Диаграммы Найквиста, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) для образцов с разработанными пассивирующими покрытиями, подвергшихся термообработке при температурах 200 °C и 250 °C, показали, что петли годографа для

церий-лантансодержащих покрытий по действительной оси шире, чем для церийсодержащих покрытий. Это косвенно подтверждает, что включение соединений лантана в церийсодержащие покрытия приводит к увеличению их термостойкости. Полученные результаты ЭИС и коррозионных испытаний в соляном тумане согласуются между собой для образцов с пассивирующими покрытиями до и после воздействия высокотемпературной обработки.

Опробована возможность нанесения разработанных пассивирующих покрытий на мелкие оцинкованные детали насыпью в барабане и установлено, что в этом случае также формируются однородные сплошные покрытия хорошего качества. Коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) показали, что защитная способность пассивирующих покрытий, сформированных на деталях в барабане, ниже на 30%, 25%, 13% и 10% для церийсодержащего, хроматного, церий-лантансодержащего и кремнийсодержащего покрытий соответственно по сравнению с защитной способностью покрытий, которые наносили на подвесках.

Установлено, что церий-лантансодержащие и кремнийсодержащие покрытия превосходят хроматные и церийсодержащие покрытия по стойкости к истиранию. Испытания с помощью модернизированного ротационного абразиметра показали, что за 800 циклов истирания толщина, измеренная на эллипсометре, снизилась в ряду Si, Ce-La, Ce, Cr(VI) покрытий на 62, 67, 75 и 76% соответственно. Это сопровождалось снижением защитной способности на 51, 64, 89 и 89% соответственно (рисунок 6). Кремний- и церий-лантансодержащие покрытия выдерживают в 3 раза больше циклов истирания на фетровом диске при одинаковом удельном давлении на вращающийся диск.

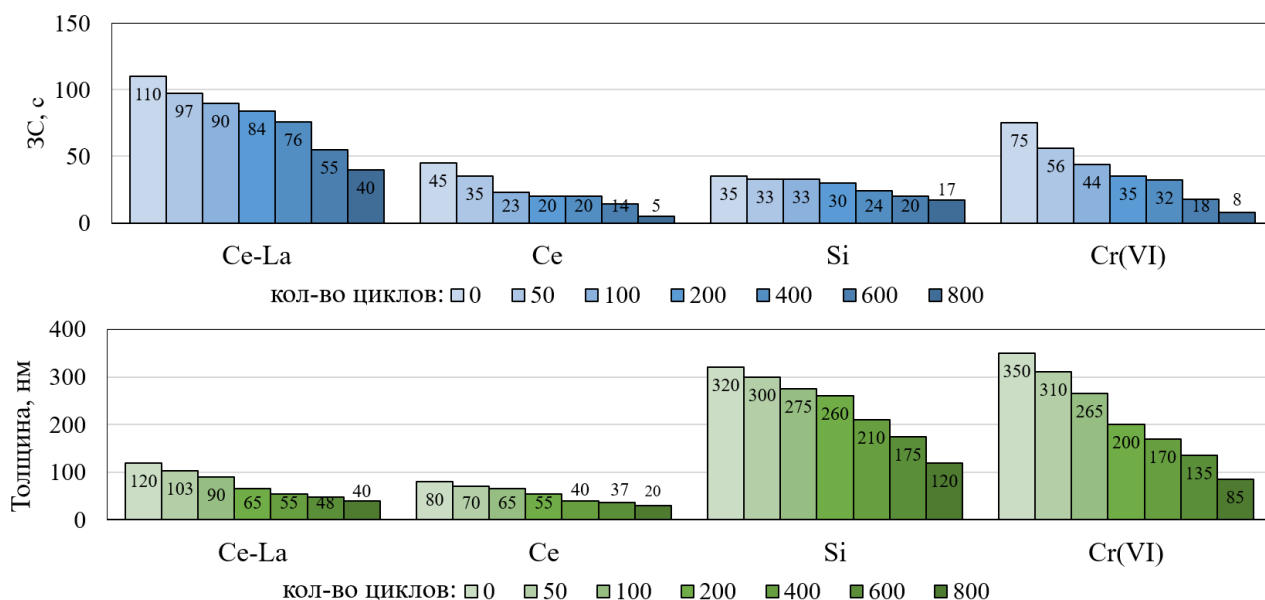


Рисунок 6 – Зависимость защитной способности разработанных покрытий (А) и их толщины (Б) от количества циклов истирания на фетровом диске с нагрузкой 3,5 Н/см²

Установлено (методом отрыва), что значение прочности сцепления порошкового полиэфирного ЛКП с поверхностью оцинкованного образца с кремнийсодержащим пассивирующим покрытием больше, чем у образца с хроматным (18,7 и 12,6 МПа соответственно), а значение адгезии для образца с церий-лантансодержащим покрытием немного ниже, но сопоставимо со значением для хроматного покрытия (8,3 и 12,6 МПа соответственно). После 120 часов коррозионных испытаний в соляном тумане кремнийсодержащее покрытие по-прежнему превосходит хроматное и другие покрытия по абсолютному значению прочности сцепления (16,3 МПа). Следует отметить, что снижение адгезии ЛКП после 120 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана составляет 9,2, 9,6 и 12,8% для образцов с хроматным, церий-лантансодержащим и кремнийсодержащим покрытиями соответственно.

Адгезию ЛКП до и после коррозионных испытаний (ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской образцов с церий-, церий-лантансодержащим, кремнийсодержащим и хроматным покрытиями оценивали по глубине распространения коррозии от места надреза. Коррозионные испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза для них не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний.

Исследования показали, что при пассивации в разработанных растворах цинковых покрытий, осажденных из щелочного, кислого и слабокислого электролитов, наибольшее количество цинка стравливается в кремнийсодержащем растворе (2,65 г/м²), что, по-видимому, объясняется более низким значением pH раствора. В процессе формирования церий-лантансодержащих покрытий растворяется 1,17 г/м² цинка с основы, что существенно ниже, чем при нанесении хроматного покрытия – 1,73 г/м².

Разработанные церий-лантан- и кремнийсодержащие пассивирующие растворы допускают накопление 30 г-ион/л и 34 г-ион/л цинка соответственно до ухудшения защитных свойств и внешнего вида пассивирующих слоев, т.е. допускают большее накопление цинка до сброса растворов или проведения мероприятий по регенерации, чем хроматные (12 г/л), что является важным технологическим преимуществом.

По результатам исследований разработаны технологические процессы пассивации, оптимизированы составы растворов и режимные параметры процессов обработки гальванически оцинкованной стали в Ce-La-содержащих и Si-содержащих растворах. Разработаны композиции для приготовления и корректировки пассивирующих растворов. Чтобы поддерживать постоянными концентрации всех компонентов в Ce-La-содержащем растворе пассивации рекомендуется добавлять в него 6 мл/л 37% раствора перекиси водорода через 1 м² обработанной поверхности и 30 мл/л разработанного концентрата каждые 4 м² обработанной поверхности. Для стабильной корректировки Si-содержащего раствора

пассивации рекомендуется добавлять в него 11 мл/л 37% раствора перекиси водорода через 2 м² обработанной поверхности и 60 мл/л разработанного концентрата каждые 3 м² обработанной поверхности. Ресурс разработанных растворов при таком режиме корректировки составляет ~ 46 м²/л и ~ 18 м²/л для Ce-La-содержащих и Si-содержащих растворов соответственно, что выше, значений для растворов хроматирования ~ 12 м²/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны экологически рациональные процессы для нанесения церий-лантансодержащих и кремнийсодержащих пассивирующих покрытий на оцинкованные стальные поверхности, по коррозионной стойкости и защитной способности превосходящих бесцветные и сопоставимых с радужными хроматными покрытиями.

2. Разработана новая комплексная методика оценки способности конверсионных покрытий к самозалечиванию.

3. Установлено, что введение пирофосфата натрия/калия в раствор для формирования пассивирующих конверсионных церийсодержащих покрытий увеличивает ресурс и стабильность раствора в 5 раз, а введение пирофосфата натрия в сочетании с сахарином в раствор для формирования пассивирующих конверсионных кремнийсодержащих покрытий увеличивает ресурс и стабильность раствора в 6 раз.

4. Установлено, что церий-, и церий-лантансодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию.

5. Обнаружено, что включение ионов лантана в церийсодержащее покрытие приводит к увеличению его термостойкости.

6. Разработанные церийсодержащие, церий-лантансодержащие и кремнийсодержащие покрытия выдерживают термообработку при температуре 160°С продолжительностью 1 час без ухудшения защитных характеристик.

7. Установлено, что наибольшей стойкостью к истиранию и прочностью сцепления с ЛКП обладает кремнийсодержащее покрытие.

8. Разработанные церий-лантансодержащие и кремнийсодержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП требованиям ГОСТ 9.401-2018.

9. Результаты работы могут быть использованы для защиты от коррозии оцинкованных изделий взамен высокотоксичных технологий хроматирования как в качестве самостоятельных защитных покрытий, так и в качестве адгезионного слоя под ЛКП. Могут быть использованы в автомобиле-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и других отраслях промышленности.

10. Показана перспективность технологий пассивации оцинкованных изделий в растворах на основе соединений кремния или РЗМ. В дальнейшем рекомендуется развивать тему в направлении бесхроматной пассивации стальных, алюминиевых и магниевых поверхностей.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Abrashov A.A., Sundukova A.V., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Khazanov N.A., Chudnova T.A., **Zheludkova E.A.** Protective conversion coatings based on rare-earth compounds for passivation of galvanized steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2022. Vol. 11. No. 4. P. 1749-1762. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-22).
2. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., **Zheludkova E.A.**, Vagramyan T.A., Asnis N.A. Silicon-containing solution for passivation of zinc coatings // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. Vol. 92. No. 10. P. 1432-1438. doi: [10.1134/S1070427219100136](https://doi.org/10.1134/S1070427219100136).
3. **Zheludkova E.A.**, Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Vagramyan T.A. Cerium-containing solution for chromate-free passivation of zinc coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. Vol. 55. No. 7. P. 1329-1334. doi: [10.1134/S2070205119070190](https://doi.org/10.1134/S2070205119070190).
4. Meshalkin, V.P., Abrashov, A.A., Vagramyan, T.A. Grigoryan, N.S., **Zheludkova E.A.** Development of composition and study of properties of a new high-efficiency silicon-containing protective conversion coating on zinc-plated surfaces // Doklady Chemistry. 2017. Vol. 475. No 2. P. 196-199. doi: [10.1134/S0012500817080067](https://doi.org/10.1134/S0012500817080067).
5. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., **Zheludkova E.A.**, Meshalkin V.P. Passivation of zinc coatings in cerium-containing solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. Vol. 88. No. 10. P. 1594-1598. doi: [10.1134/S1070427215100067](https://doi.org/10.1134/S1070427215100067).

В изданиях, индексируемых в ВАК РФ:

1. Абрашов А.А., **Желудкова Е.А.**, Петрушина А.А., Григорян Н.С., Сундукова А.В., Ваграмян Т.А., Графов О.Ю. Защитные конверсионные нанопокртытия на горячеоцинкованной стали // Практика противокоррозионной защиты. 2023. Т. 28. №. 3. С. 7-17. doi: [10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-1](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-1).

Монография:

1. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А. Бесхроматная пассивация цинковых покрытий: монография. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 64 с.

В изданиях, индексируемых в РИНЦ:

1. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Кондратьева Н.Д., **Желудкова Е.А.**, Мирошников В.С., Мазурова Д.В. Бесхроматная пассивация оцинкованной стали в растворе на основе нитрата лантана // Химическая безопасность. 2020. Т. 4. №. 2. С. 198-211. doi: [10.25514/CHS.2020.2.18014](https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18014).
2. Абрашов А.А., Григорян Н.С., **Желудкова Е.А.**, Ваграмян Т.А., Аснис Н.А. Кремнийсодержащий раствор для пассивации цинковых покрытий // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. №. 10. С. 1344-1351. doi: [10.1134/S004446181910013X](https://doi.org/10.1134/S004446181910013X).
3. **Желудкова Е.А.**, Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Церийсодержащий раствор для бесхроматной пассивации цинковых покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2018. №. 4. С. 27-33.
4. Мешалкин В.П., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А. Григорян Н.С., **Желудкова Е.А.** Разработка состава и изучение свойств нового высокоэффективного защитного конверсионного кремнийсодержащего покрытия на оцинкованных поверхностях // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 475. №. 5. С. 538-541. doi: [10.7868/S086956521723013X](https://doi.org/10.7868/S086956521723013X).

5. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. **Желудкова Е.А.**, Мешалкин В.П. Пассивация цинковых покрытий в церийсодержащих растворах // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. С. 1594-1598.

В материалах тезисов докладов и конференций:

1. **Желудкова Е.А.**, Феденева Е.М., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. Способность к саморегенерации защитных церий-, лантансодержащих покрытий на оцинкованной стали // Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии: материалы III Международной научно-практической конференции. Тамбов, 2023. С. 174-178.
2. **Желудкова Е.А.**, Феденева Е.М., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. Самозалечивание церий-лантансодержащих защитных покрытий на гальванически оцинкованной стали // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. №. 2 (264). С. 41.
3. Сундукова А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., **Желудкова Е.А.** Пассивирующее покрытие на основе соединений редкоземельных металлов для оцинкованной стали // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. №. 2 (264). С. 91-93.
4. Кабанова Т.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., **Желудкова Е.А.** Защитные характеристики конверсионных церийсодержащих покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 5 (240). С. 31-33.
5. Деревянных П.Н., Абрашов А.А., Григорян Н.С., **Желудкова Е.А.**, Кабанова Т.А. Самозалечивающиеся церийсодержащие покрытия на оцинкованной стали // II Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти член-корреспондента Ю.М. Полукарова: сборник. М.: ИФХЭ РАН, 2020. 81 с.
6. Абрашов А.А., Деревянных П.Н., Григорян Н.С., **Желудкова Е.А.**, Ваграмян Т.А. Кремнийсодержащие покрытия на оцинкованной стали // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов, Т. 3. Санкт-Петербург, 2019 г. С. 295.
7. Абрашов А.А., Григорян Н.С., **Желудкова Е.А.**, Ваграмян Т.А., Спиридонова А.А., Шагова Д.О. Защитные бесхроматные покрытия на оцинкованной стали // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы, Т. 3. Санкт-Петербург, 2019 г. С. 213.

Патенты:

1. Композиция для бесхроматной пассивации горячеоцинкованной стали: пат. № 2797664 Рос. Федерация / Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., **Желудкова Е.А.**, Сундукова А.В. – № 2023105706; заявл. 13.03.2023; опубл. 07.06.2023.
2. Бесхроматная композиция на основе соединений церия и лантана для пассивации цинковых поверхностей: пат. № 2757648 Рос. Федерация / Абрашов А.А., Григорян Н.С., **Желудкова Е.А.**, Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. – № 2020142261; заявл. 22.12.2020; опубл. 19.10.2021.
3. Композиция для бесхроматной пассивации оцинкованной стальной поверхности: пат. № 2677579 Рос. Федерация / Абрашов А.А., **Желудкова Е.А.**, Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. – № 2018111748; заявл. 02.04.2018; опубл. 17.01.2019.

