

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доцент,

кандидат технических наук, доцент

Абрашов Алексей Александрович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Хроматная обработка оцинкованных поверхностей	12
1.1.1. Теоретические основы хроматирования	12
1.1.2. Механизм формирования хроматных покрытий	14
1.1.3. Состав хроматных покрытий и внешний вид	15
1.1.4. Коррозионная стойкость хроматных покрытий	15
1.2. Бесхроматная пассивация оцинкованных поверхностей	18
1.2.1. Пассивация в хромитных растворах (хромитирование)	19
1.2.2. Пассивация в Zr- и Ti-содержащих растворах	23
1.2.3. Пассивация в кремнийсодержащих растворах	34
1.2.4. Пассивация в молибдатных растворах	38
1.2.5. Пассивация в растворах, содержащих соли редкоземельных металлов	46
1.3. Самозалечивание пассивирующих покрытий	59
1.4. Экологические характеристики пассивирующих растворов	73
1.4.1. Влияние тяжелых металлов (Cr, Se) на организм	73
1.4.2. Допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах	76
1.5. Выводы из обзора литературы	77
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	79
2.1. Подготовка поверхности образцов	79
2.2. Приготовление растворов пассивации	80
2.3. Аналитический контроль растворов пассивации	80
2.3.1. Определение концентрации церия и лантана в растворах пассивации	80
2.3.2. Определение концентрации кремния в растворе пассивации	82

2.3.4. Определение концентрации перекиси водорода в растворах пассивации	83
2.4. Определение химического состава покрытий (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС))	84
2.5. Коррозионные испытания	85
2.5.1. Определение защитной способности покрытий ускоренным методом (метод капли)	85
2.5.2. Определение глубины распространения коррозии от надреза	85
2.5.3. Коррозионные испытания в камере соляного тумана	86
2.5.4. Коррозионные испытания распылением раствора, имитирующего состав морской воды	87
2.6. Поляризационные измерения	88
2.7. Импедансометрические измерения.....	88
2.8. Определение износостойкости покрытий	90
2.9. Определение адгезии ЛКП к пассивированной оцинкованной поверхности	90
2.10. Исследование структуры и пористости поверхности покрытий	91
2.11. Определение толщины покрытий.....	92
2.12. Определение удельной массы конверсионного покрытия и удельной массы стравившегося цинка	92
2.13. Определение способности покрытий к саморегенерации	93
2.13.1. Нанесение царапин на поверхности образцов с покрытиями	94
2.13.2. Нанесение отпечатков различных геометрических размеров	94
2.13.3. Ускоренные испытания на самозалечивание	95
2.13.4. Определение геометрических размеров царапин.....	95
2.13.5. Оценка изменения внешнего вида царапин	96
2.13.6. Определение изменений элементного состава покрытий на поврежденных участках	96
2.15. Определение предельно допустимой концентрации ионов тяжелых металлов в растворах пассивации	97

2.16. Определение ресурса растворов пассивации	97
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ	
РЕЗУЛЬТАТОВ	98
3.1. Описание объектов исследования	98
3.2. Церий- и кремнийсодержащие растворы	98
3.2.1. Зависимость внешнего вида и защитной способности покрытий от концентраций основных компонентов растворов	98
3.2.2. Зависимость защитной способности покрытий от рабочих параметров процессов пассивации	100
3.2.3. Зависимости защитной способности покрытий от природы и концентраций добавок в растворах пассивации	106
3.3. Зависимости защитной способности покрытий от природы и концентраций ингибиторов коррозии цинка для растворов пассивации	109
3.3.1. Исследование зависимости свойств покрытий от природы и концентрации ингибиторов коррозии в растворах пассивации	111
3.4. Исследование стабильности растворов пассивации	114
3.4.1. Зависимости защитной способности покрытий от природы и концентраций ингибиторов разложения перекиси водорода в растворах пассивации	114
3.4.2. Зависимости содержания перекиси водорода в растворах пассивации и защитной способности сформированных в них покрытий от продолжительности их хранения (старения)	116
3.5. Определение химического состава покрытий (РФЭС) и возможные механизмы их формирования	119
3.6. Внешний вид, структура и толщина покрытий	126
3.7. Способность конверсионных покрытий на поверхности гальванически оцинкованной стали к самозалечиванию. Возможный механизм процесса самозалечивания	128
3.8. Результаты коррозионных испытаний	141

3.8.1. Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана	141
3.8.2. Результаты определения стойкости ЛКП к воздействию соляного тумана и адгезии к оцинкованной пассивированной поверхности	147
3.9. Определение износостойкости покрытий	148
3.10. Ресурс и стабильность растворов пассивации	150
3.10.1. Зависимость защитной способности покрытий от концентрации ионов цинка в растворах пассивации	150
3.10.2. Исследование изменения состава пассивирующего Се-La-раствора в ходе эксплуатации и разработка режима корректировки	150
3.10.3. Исследование изменения состава пассивирующего Si-содержащего раствора в ходе эксплуатации и разработка режима корректировки	154
3.10.4 Составы концентратов для приготовления рабочих растворов пассивации и их корректировки	157
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	159
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	160
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	161
ПРИЛОЖЕНИЕ А	179
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	182

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Защита металлов от коррозии считается исключительно важной научно-технической задачей. Современные проблемы коррозии металлов носят глобальный характер. Ежегодные потери от коррозии в экономически развитых странах достигают 4 % ВВП, а безвозвратные потери стали от коррозии за срок службы конструкций достигают 8–10 % – это примерно 30 млн т металла в год [1].

В денежном выражении ежегодные потери от коррозии металлоконструкций в России оцениваются в разных источниках величиной от 30 миллиардов до 1 триллиона руб. [2,3].

Для защиты от коррозии стальных конструкций и 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 сами 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 применяемых растворов. В случае несанкционированного попадания растворов хроматирования в окружающую среду (например, вследствие аварий, утечек), присутствующие в них хромат-ионы наносят ей существенный ущерб. Пассивирующие хроматные покрытия также содержат токсичные соединения Cr (VI). Так, например, хроматированные детали современных автомобилей содержат до 200 мг/м² шестивалентного хрома.

В настоящее время в большинстве развитых стран приняты законы, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений Cr (VI) в продукции машиностроения и электроники [4-8].

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

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

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 хромирования IV поколения с последующим нанесением поверхностного защитного слоя (top coat) в пленкообразующих растворах с наночастицами кремния, так называемых силлерах (sealer). Хромирующие покрытия IV поколения способны, как и хроматные пленки, к саморегенерации и выдерживают 300 ч в камере соляного тумана до первых проявлений белой коррозии цинка. Однако эти процессы пока еще не находят широкого практического применения из-за относительной сложности реализации и контроля, а также дороговизны по сравнению с хромированием.

В связи с ужесточением экологических требований к продукции машиностроения и электроники ограничивается использование токсичных соединений таких металлов, как никель, кобальт, хром при формировании защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованных деталях, 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, титана, циркония, молибдена и кремния [9-16].

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 исследования

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 образующихся покрытий при соотношении ионов церия к ионам лантана в растворе, равном 2:1, при суммарной концентрации РЗМ в растворе, равной 3 г/л и 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 исследования

Разработаны технологические процессы нанесения защитных кремний- и церий-лантансодержащих покрытий на оцинкованные поверхности, способные заменить высокотоксичные процессы хроматирования. 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 сахарином 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 режимных 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, направленные на разработку процессов осаждения кремний-, церий- и церий-лантансодержащих покрытий, в т.ч. оптимизацию составов и режимных параметров процессов, исследование покрытий на конфокальном лазерном микроскопе Lext – OSL 4100 и сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro C, эллипсометрическое определение толщины покрытий, коррозионные испытания в камере соляного тумана, а также обработка и представление 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.); 27th, 28th 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 научных 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. За пять лет, предшествующих году подачи документов в диссертационный совет, результаты исследования подтверждены участием на конференциях всероссийского и международного уровня: опубликовано 7 работ 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.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Хроматная обработка оцинкованных поверхностей

1.1.1. Теоретические основы хромирования

В атмосфере повышенной влажности при переменной температуре цинковые покрытия довольно быстро подвергаются коррозионному разрушению, покрываясь плёнкой оксидов и солей цинка. Для повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий оцинкованные изделия после обезводороживающей термообработки подвергают химической обработке погружением в пассивирующие растворы, содержащие соединения Cr^{6+} , ионы H^+ и анионы-активаторы (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^-) [17].

Хромирование – пассивирование в растворах на основе соединений Cr^{6+} (например, растворах двуххромовокислых солей натрия или калия, подкисленных серной кислотой, растворах хромовой кислоты с добавками серной и азотной кислоты или хлористого натрия). Простота процесса хромирования при низкой стоимости обеспечила широкое его применение в промышленности для защиты от коррозии алюминия, кадмия, меди, магния, серебра, цинка и их сплавов [18].

Свежесформированные хроматные плёнки, полученные из обычных хромовокислых растворов, мягкие и желеобразные, плохо сопротивляющиеся механическим воздействиям: трению, царапанию и др. и в соответствующих условиях эксплуатации не обеспечивают надежной защиты от коррозии. Однако, в процессе сушки они медленно обезвоживаются, становятся гидрофобными, труднорастворимыми и более твердыми.

Коррозионная стойкость изделий с хроматным конверсионным покрытием зависит от природы обрабатываемого металла, метода нанесения пленки и ее толщины. Защитные свойства хроматных плёнок обусловлены, главным образом, двумя факторами: барьерными свойствами плёнки, состоящей в из труднорастворимых соединений Cr(III) и присутствующих в поверхностном слое плёнки водорастворимых соединений Cr(VI) , являющихся сильным ингибитором (замедлителем) коррозии цинка. Даже поврежденные или

поцарапанные пленки сохраняют свои защитные свойства, поскольку ионы шестивалентного хрома в покрытии при контакте с влагой медленно выщелачиваются и на оголенных участках вновь пассивируют металл, обеспечивая эффект самовосстановления. Хроматные покрытия хорошо зарекомендовали себя для защиты металла от коррозии в морской атмосфере, в условиях с высокой влажностью и др.

Хроматные покрытия часто используют в качестве адгезионного подслоя под ЛКП. Они сохраняют высокую адгезию лакокрасочных покрытий к поверхностям металлов и защищают от дальнейшего распространения коррозии.

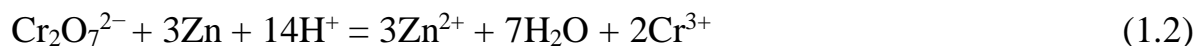
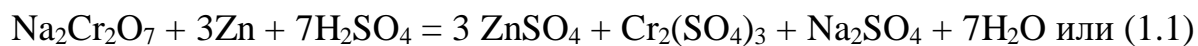
Несмотря на вышеперечисленные достоинства процесса хроматирования, он обладает существенным недостатком. Известно, что соединения шестивалентного хрома весьма токсичны и являются канцерогенами. Это обстоятельство явилось причиной полного запрета применения процессов на основе шестивалентного хрома в конверсионных покрытиях, применяемых в автомобилестроении в странах ЕС, Китая и Южной Кореи [4-8].

1 марта 2018 года вступил в силу технический регламент ЕАЭС ТР ЕАЭС 037/2016 «Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники», устанавливающий допустимую концентрацию Cr(VI) в однородных (гомогенных) материалах компьютеров, холодильников, стиральных машин и других бытовых приборов – не более 0,1 весового процента. Под действие регламента попадает множество товаров, как производимых на территории Евразийского союза (России, Белоруссии, Казахстане, Армении и Киргизии), так и ввозимых из других стран.

Среди них, например, техника для приготовления и хранения пищи, оборудование для стирки, глажки, электронные вычислительные машины и подключаемые к ним устройства. Регламент распространяется на средства электросвязи, в числе которых мобильные телефоны и офисное оборудование. Ограничивается использование вредных веществ также в электромзыкальных инструментах, кассовых аппаратах, банкоматах, пожарных и охранных извещателях.

1.1.2. Механизм формирования хроматных покрытий

При пассивировании в кислых хроматных растворах происходит окисление цинка по уравнениям:



Одновременно с этим процессом происходит растворение цинка:



Процесс сопровождается понижением кислотности в растворе, прилегающем непосредственно к поверхности металла до рН 4, и создаются условия для образования труднорастворимых гидроксохроматов хрома и цинка: (95 %) $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ + (5 %) $(\text{ZnOH})_2\text{CrO}_4$. Соотношение в слое покрытия $[\text{Cr}_{\text{общ}}] : [\text{Zn}^{2+}] = 18$; $[\text{Cr}^{3+}] : [\text{CrO}_4^{2-}] = 1$. Присутствующие в поверхностном слое плёнки водорастворимые соединения $\text{Cr}(\text{VI})$ являются сильным ингибитором коррозии цинка. Таким образом хроматная плёнка состоит в основном из гидроксохроматов хрома $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ и лишь частично из гидроксохроматов цинка $(\text{ZnOH})_2\text{CrO}_4$.

Для формирования хроматных слоев необходимо присутствие анионо-активаторов в растворе пассивации в определенных количествах. Активаторами являются ионы ацетата, формиата, сульфата, хлорида, фтора, нитрата, фосфата и сульфамата. Скорость образования и свойства хроматной пленки зависят от природы активатора и его концентрации.

Для формирования качественных хроматных покрытий необходимо поддерживать рН раствора пассивации в рабочем интервале, при котором скорость образования покрытия максимальна. При значениях рН ниже рабочего интервала образуется больше растворимых продуктов реакции, которые остаются в растворе, а не осаждаются в виде покрытия на поверхности металла. При значениях рН выше рабочего интервала будет снижаться скорость растворения металла и образования покрытия.

1.1.3. Состав хроматных покрытий и внешний вид

Входящие в состав плёнки соединения Cr(III) придают ей зелёный цвет, а Cr(VI) – жёлтый, поэтому цвет покрытий зависит от их химического состава.

По внешнему виду плёнки разделяют на 4 основных вида:

- *бесцветные (голубые);*
- *бронзовые, радужные (жёлтые);*
- *оливковые (хаки);*
- *чёрные.*

Бесцветные плёнки самые тонкие и наименее коррозионностойкие. Они хорошо сочетаются с блестящими цинковыми покрытиями и применяются для лёгких условий эксплуатации, например, в помещении или внутри салона автомобиля. Чёрные плёнки стали очень популярными в последние годы в автомобилестроении по дизайнерским соображениям. Чёрные хроматные плёнки получают на цинке при введении солей серебра или меди в хроматирующий состав. В растворах на основе серебра образуются более коррозионностойкие покрытия, чем в растворах на основе меди. Оливковые хроматные плёнки самые толстые и обладают наилучшими защитными характеристиками. Оливковые плёнки получают за счёт введения в раствор восстановителей, например формиата натрия, для ускорения реакции восстановления хрома. При этом образуется плёнка зеленоватого цвета типа «хаки» с высокими защитными свойствами. Наиболее широко на практике применяются радужные (жёлтые) покрытия, также обладающие высокими защитными свойствами.

1.1.4. Коррозионная стойкость хроматных покрытий

Поскольку цвет определяется химическим составом плёнки, то он может служить для оценки химической стойкости покрытий (таблица 1.1). Как видно из приведённых данных, радужное хроматирование обеспечивает стойкость покрытия в солевом тумане до 96 ч.

Таблица 1.1 – Коррозионное поведение оцинкованного (8-12 мкм) образца с хроматным покрытием в нейтральном соляном тумане [20-21]

Цвет пассивной плёнки	Удельная масса покрытий, г/м ²	Первое появление белых продуктов коррозии, ч	Первое появление ржавчины, ч
Бесцветные с голубым оттенком	0,5	6	48-72
Бесцветные с незначительной радужностью	1,0	24	72-96
Желтые радужные	1,5	72	120-144
Оливково – зеленые с бронзовым оттенком	0,5-1,5	96	144-168
Черные	0,5-15	24	72-96

После нагрева до температуры выше 100 °С коррозионная стойкость хроматных покрытий падает в 5–10 раз, что отрицательно сказывается на деталях, работающих, например, в подкапотном пространстве автомобиля [22].

Бесцветные хроматные покрытия обладают незначительной защитной способностью, применяются для защиты цинка от коррозии при эксплуатации в мягких условиях, например, в сухих отапливаемых помещениях. Все растворы для бесцветного пассивирования готовят на дистиллированной воде, так как ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} могут включаться в покрытие, вследствие чего нарушается бесцветность.

Радужные покрытия обладают значительной защитной способностью и применяются во влажной атмосфере, защищая в том числе от определенных органических паров. Данные растворы просты в эксплуатации, малочувствительны к загрязнениям, допускают накопление ионов Zn^{2+} до 12 г/л, но обладают следующими недостатками: очень высокое содержание Cr^{6+} , стравливается большое количество цинка – до 2–3 мкм, большой унос раствора, не допустим нагрев покрытий > 60 °С.

Составы типичных растворов для хроматирования цинка, применяемых в настоящее время в РФ, приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Составы растворов для хроматирования цинка

Компоненты, г/л	№1	№2	№3	№4	№5
CrO ₃	100–150	80–110	–	–	8–25
Na ₂ Cr ₂ O ₇	–	–	150–200	25–35	–
Na ₂ SO ₄	–	–	–	10–15	6–10
H ₂ SO ₄	8–12	3–5	8–12	1–2	1–2
HNO ₃	25–35	–	–	2–5	2–3
Режимы работы					
pH	< 1	< 1	< 1	1,5–2,0	1,5–2,0
Температура, °С	18–25	18–25	18–25	18–25	18–25
Время обработки, с	3–10	3–10	3–10	30–60	10–30

В растворе №1 получаются бесцветные плёнки, в остальных – радужные. Составы растворов №1, №2 и №3 относятся к высококонцентрированным растворам. Эти растворы по составу просты и надёжны, но экологически проблемные. Растворы №4 и №5 разбавлены по хрому, поэтому продолжительность обработки больше, чем в концентрированных растворах.

Категорически запрещена промывка пассивированных деталей в горячей воде и сушка при температуре >60 °С, так как это приведёт к разрушению хроматной плёнки. При промывке хроматированных деталей в горячей воде происходит обесцвечивание плёнок за счёт выщелачивания Cr⁶⁺, которое приводит к снижению защитных свойств хроматных покрытий. При высокотемпературной обработке происходит быстрый процесс дегидратации желеобразных хроматных покрытий в результате чего они растрескиваются и теряют защитную способность.

При наличии небольших повреждений хроматная плёнка способна ко вторичному пассивированию, так как имеющаяся на поверхности влага выщелачивает ионы хромовой кислоты, которые, попадая на оголённые места, вновь пассивируют цинк. Способность хроматных покрытий к «самозалечиванию» повышает их защитные характеристики в эксплуатации. После нагрева до температуры выше 100 °С способность к «самозалечиванию» хроматных плёнок также исчезает [18, 22].

Авторы изобретения SU 1113425 А (1984) [23] заявили раствор для хромирования оцинкованной стали содержащий, масс. %: дихромат цинка 0,5-1,0, фосфорную кислоту 0,5-4,0, и воду. Полученная пленка состояла из труднорастворимых соединений $Zn_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$ и оксихроматов хрома. Полученная пленка была бесцветной. Покрытия, сформированные в растворе по изобретению, повышают защитные свойства хроматных покрытий (110-120 ч до появления первых очагов коррозии цинка в 3%-ном растворе NaCl), сокращают продолжительность обработки и улучшают внешний вид.

1.2. Бесхроматная пассивация оцинкованных поверхностей

Поиск альтернатив хромированию ведется более 30 лет, но проблема серьезно обострилась в последнее десятилетие. Метод, основанный на использовании фосфатов тяжелых металлов (железа, марганца, хрома и др.) является самым старым и широко используемым для формирования защитных конверсионных покрытий на оцинкованных или литых цинковых поверхностях, используемых под окраску [24].

Чтобы избежать использования ионов Cr^{6+} , также ведутся разработки технологий бесхроматной пассивации на основе молибдатов [25-28], ванадатов и вольфраматов [29-31], как пассивирующих агентов. Молибдаты считаются наиболее близкой альтернативой соединениям шестивалентного хрома и известны как ингибиторы питтингообразования. Возможно получение молибдатсодержащих покрытий различных оттенков цвета, что в последние годы становится популярным по дизайнерским соображениям.

Также известны технологии бесхроматной пассивации на основе соединений циркония, титана [32-34], и солей редкоземельных металлов. Цирконийсодержащие конверсионные покрытия являются современной перспективной заменой хорошо зарекомендовавших себя в различных отраслях промышленности фосфатных покрытий, так как процесс их формирования происходит в растворах комнатной температуры, вследствие чего является менее

энергозатратным, в результате технологического процесса образуется меньше шлама, а в состав растворов не входят токсичные компоненты, которые могут поставить под угрозу здоровье человека [35, 36].

Другой перспективной альтернативой хроматным покрытиям являются покрытия, сформированные в растворах пассивации, содержащих соединения РЗМ. Авторы многих стран занимаются разработкой технологий пассивации оцинкованной стали, алюминиевых и магниевых сплавов и даже нержавеющей стали в церийсодержащих растворах [37-43]. Соединения РЗМ, таких как соли церия, лантана, празеодима и иттрия являются общепризнанными ингибиторами коррозии металлов и сплавов в агрессивной среде СГ [44]. Из всех РЗМ, церий является наиболее изученным. Наибольшее внимание разработкам технологий пассивации в растворах РЗМ уделяют авторы из Китайской Народной Республики, так как на долю страны приходится 30% мировых запасов лантаноидов [45]. Интерес также вызван низкой токсичностью этих соединений.

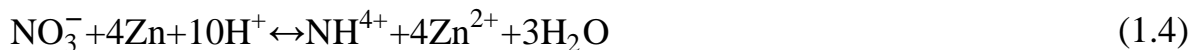
Малоизученным, но очень перспективным методом бесхроматной пассивации является формирование защитных конверсионных покрытий в растворах на основе метасиликата натрия. К преимуществам метода относят низкую стоимость квадратного метра покрытия, простоту технологических операций, хорошую коррозионную стойкость покрытия, экологичность.

1.2.1 Пассивация в хромитных растворах (хромитирование)

Конверсионные покрытия на основе Cr(III) начали применять с 1951 г. [46]. Растворы для хромитирования включают в себя неорганические соли трёхвалентного хрома, кобальта и некоторых других тяжёлых металлов, (например, циркония, ванадия), подкисленные азотной, фосфорной или другими кислотами, а также соли, улучшающие технологические свойства растворов. Современные хромитирующие композиции не содержат фторидов, что упрощает нейтрализацию сточных вод после хромитирования. При применении растворов на основе Cr (III) возникают сложности практического применения: необходимо

постоянно следить за концентрацией компонентов раствора, загрязнением его посторонними металлами, а самое главное – за pH раствора.

В растворах пассивирования на основе Cr (III) роль окислителя чаще всего выполняет нитрат ион, который восстанавливается до нитрит-иона и затем до оксида азота или аммиака [47]:



Значение pH хромитных растворов приближается к значению, характерному для растворов на основе Cr (VI) вследствие участия в химической реакции ионов водорода. Важную роль в формировании как хромитных, так и хроматных слоев играет лигандный обмен ионов Cr (III) (рисунок 1.1). Растворимые соединения Cr (III) гидролизуются в приповерхностном слое и образуют похожий, но обычно более тонкий слой на поверхности цинка.

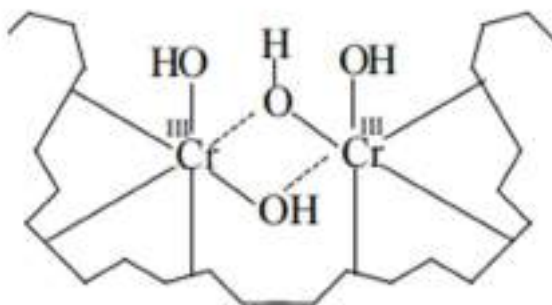


Рисунок 1.1 – Структура конверсионного покрытия, сформированного в растворе на основе Cr (III)

Авторами из Днепропетровского химико-технологического института описан состав для хромирования, содержащий: ионы хрома (III) 1-20 г/л (в качестве источника ионов хрома используют сульфат хрома или хромокалиевые квасцы), азотную кислоту 1-15 г/л, муравьиную кислоту 1-20 г/л, ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} 1-5 г/л, промышленные стоки производства изатина 0,01-10 г/л [48]. Продолжительность обработки цинковой поверхности 30-90 с при pH 1-4,5. Данный состав позволил повысить коррозионную стойкость покрытий, уменьшить съём цинка в процессе пассивации, следовательно снизить исходную толщину цинковых покрытий и значительно сократить расходы на очистку сточных вод.

К существенным недостаткам хромитных плёнок следует отнести отсутствие эффекта «самозалечивания», свойственного плёнкам с шестивалентным хромом. Поэтому на оцинкованных изделиях с покрытиями, сформированными в растворах пассивации на основе соединений Cr (III) гораздо быстрее проявляется «белая» коррозия цинка. Уязвимыми местами для появления первых очагов коррозии цинка являются острые кромки, резьбы, щелевые зазоры у деталей, сваренных «внахлёт» и т.п. [49].

Одним из первых успешных решений проблемы замены растворов пассивации на основе шестивалентного хрома является разработка процесса хромитирования фирмой SurTec [49]. Основным преимуществом процесса является то, что толщина пассивирующего покрытия составляет сотни нанометров. Это и обуславливает более высокую коррозионную стойкость. Однако, следует отметить, что такие растворы содержат более 10 г/л Cr (III) и обработку ведут при температурах выше 40 °С. По коррозионной стойкости хромитные плёнки приближаются к традиционным хроматным плёнкам, а после термического воздействия (120–150 °С, 1–24 ч) существенно их превосходят, что является весьма важным преимуществом [22]. Для снижения скорости коррозии цинка и улучшения коррозионной стойкости изделий в целом применяют дополнительную защиту хромитных покрытий органическими или неорганическими тонкими плёнками («top-coat») или уплотняющими составами («sealer»), которые наносят как финишное покрытие [18,22].

Экологические и экономические аспекты замены растворов хромитирования на хромитные растворы необходимо рассматривать, исходя из конкретных условий производства. Замена растворов шестивалентного хрома на более дорогие растворы хромитирования с учётом снижения затрат на нейтрализацию стоков не приводит к существенному увеличению совокупных затрат и удорожанию процесса пассивации.

Американские ученые в патенте [50] указали технологию получения черных конверсионных покрытий на основе трехвалентного хрома. Составы и способы получения черных покрытий, сформированных в растворах на основе соединений Cr (III), заявленные в патенте, отображены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Предлагаемые растворы для хромирования

№	Состав конверсионного покрытия		Результат
1	3% 10г/л 1% 10%	Cr(NO ₃) ₃ (3,4 М) CoSO ₄ 85% - H ₃ PO ₄ NiSO ₄ (800 г/л)	Темно серое покрытие
2	3% 10 г/л 0,5-1% 3-10%	Cr(NO ₃) ₃ (3,4 М) CoSO ₄ 85% - H ₃ PO ₄ FeSO ₄ (200 г/л)	Глянцевое черное покрытие
3	10 % 25 г/л 1% 1-2%	HYPRO BRUE NaNO ₃ 85% - H ₃ PO ₄ CuSO ₄ (32 г/л)	Глянцевое темно-зелёное/черное покрытие
4	10% 25 г/л 1% 3-8%	HYPRO BRUE NaNO ₃ 85% - H ₃ PO ₄ FeSO ₄ (200 г/л)	Глянцевое серое покрытие

*HYPRO BRUE – дополнительный источник Cr³⁺

Защитную способность покрытий определяли по времени до появления на образцах с испытуемыми покрытиями первых очагов белой коррозии цинка (стандарт ASTM В-201 [51]). Защитная способность черных хромитных покрытий, сформированных в заявленном растворе, составляла 50-96 ч. Защитная способность комбинированного защитного покрытия (черное хромитное покрытие с последующей обработкой в растворах – уплотнителях) составляла 120 – 250 ч.

Обычно хромитные конверсионные покрытия прозрачные или имеют светло-голубой оттенок, а авторы [52] заявили раствор для пассивации, в котором формируются желтые покрытия на цинковых, кадмиевых, алюминиевых поверхностях.

Раствор пассивации содержит: Cr³⁺ 1 г-ион/л, Ce³⁺ 2 г-ион/л, Fe³⁺ 0,08 г-ион/л, Co²⁺ 0,13 г-ион/л, галогенид-ионы 0,1 – 2,5 г/л, SO₄²⁻ 0,5 – 5,0 г/л, H₂O₂ 1-7 г/л, ПАВ 50-100 мг/л. Параметры процесса: pH = 1,5-2,0 (регулируют H₂SO₄, HNO₃, HCl), температура раствора 70-90 °С, продолжительность пассивации 30 с.

Данный состав позволил получить хромитные пассивирующие прозрачные (не мутные) покрытия желтого цвета, обладающие хорошими механическими свойствами сразу после окончания технологического процесса их формирования способными выдерживать 72 ч в камере соляного тумана без проявления белой коррозии цинка на поверхности.

Авторы [53] заявили растворы, в которых формируются яркие хромитные покрытия, цвет которых меняется в зависимости от состава раствора пассивации и рабочих параметров процесса.

По утверждению авторов, в растворе, содержащем: 0,0365 М Cr^{3+} ; 0,0170 Co^{2+} ; 0,010 F^- ; 0,18 HNO_3 при pH 2,2 формируются сине-зеленые покрытия, а при pH 2,6 красно-синие (продолжительность обработки 40-60 с), при этом первые очаги белой коррозии цинка на образцах проявлялись через 510 ч испытаний в камере соляного тумана (стандарт ASTM B117-19 [54]), что намного выше значений для хроматных конверсионных покрытий.

1.2.2 Пассивация в Zr- и Ti-содержащих растворах

В работах [32-34, 55-59] исследована пассивация оцинкованной стали в растворах на основе соединений циркония и титана.

Авторы проводили пассивацию [58] гальванически оцинкованной стали в растворе, (моль/л): TiCl_3 – 3,9; H_2SiF_6 – 17; H_2O_2 – 53; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 7,9. Значение pH раствора довели до 2,5 с помощью 10 %-ного NaOH, температуру раствора поддерживали около 50 °С, а продолжительность процесса изменяли в интервале 5–300 с. Анализ РФЭ спектров, полученных на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре, позволил установить, что формирующиеся в таких условиях Ti-содержащие конверсионные покрытия содержат в своем составе Zn_2SiO_4 , $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7$, а также TiO_2 и ZnO . Установлено, что наибольшая защитная способность наблюдалась у покрытий, полученных при продолжительности процесса пассивации 20–60 с. Увеличение продолжительности процесса до 300 с приводит к снижению коррозионных характеристик покрытия. Авторы

предполагают, что это объясняется появлением микротрещин на поверхности сформированного слоя при длительном пребывании в растворе.

Образцы с покрытиями, полученными за 20 с процесса, характеризуются наибольшей износостойкостью и наименьшей микротвердостью. По сравнению с хроматными покрытиями титансодержащие покрытия имеют более низкую твердость, но существенно более высокую износостойкость.

Лиун Жу с коллегами [59] предложили следующий состав для бесхроматной пассивации оцинкованной стали: 7 ммоль/л TiCl_4 , 40 ммоль/л H_2SiF_6 , и 5 мл/л HNO_3 . pH рабочего раствора до значений 2,5–3,5 доводили 10 %-ным NaOH .

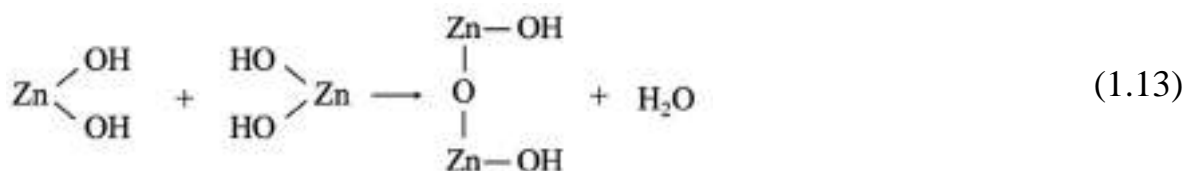
Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволили авторам сделать вывод о наличии в покрытии следующих соединений: ZnO , TiO_2 и $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$. Авторы предлагают следующий механизм образования конверсионных титансодержащих покрытий:



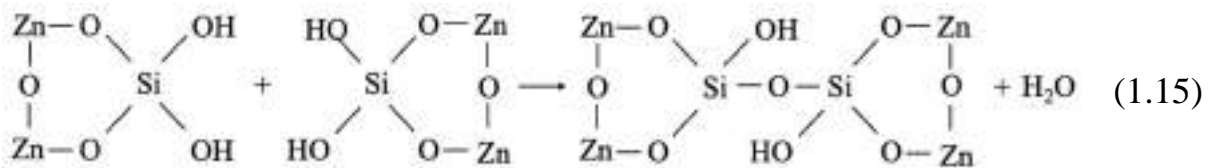
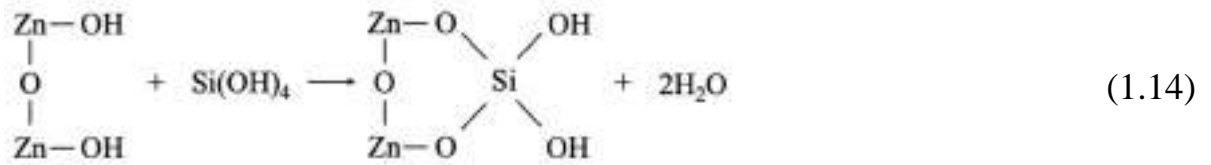
Локальное увеличение pH вблизи поверхности приводит к защелачиванию (1.5 – 1.7) и образованию на поверхности цинка гидроксидов титана, цинка и кремния (1.8 – 1.10):



Последующая дегидратация приводит к образованию следующих соединений (1.11 – 1.12):



Согласно [60], $\text{Si}(\text{OH})_4$ может вступать на поверхности металла в реакцию с MOH , где M представляет собой металл, который образует силикат при заданном значении pH. В этом случае дисиликаты цинка будут сформированы в соответствии с уравнениями 1.14 и 1.15:



Следовательно, процесс реализуется в два этапа: (1) образование оксида цинка и диоксида титана из-за дегидратации гидроксида; и (2) образование дисиликата цинка.

Установлено, что защитная способность конверсионного Si- и Ti-содержащего покрытий возрастала с ростом температуры раствора пассивации [59]. Наибольшей защитной способностью обладают слои, сформированные при температуре раствора 50 °С, а увеличение рабочей температуры до 60 °С приводит к резкому снижению ЗС.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что первые очаги белой коррозии на титан-кремнийсодержащем покрытии на цинке появляются через 168 ч испытаний. Следует отметить, что на оцинкованной стали с хроматным слоем они наблюдаются через 120 ч испытаний.

В растворе, предложенном китайскими исследователями [61], содержатся ионы и соединения как титана, так и циркония: H_2TiF_6 (60 %, 5 г/л), H_2ZrF_6 (45 %, 7,5 г/л) и HF (40 %, 0,2 г/л), а также ускорители и стабилизаторы pH. Ti-, Zr-содержащие конверсионные покрытия осаждались при pH $3,0 \pm 0,2$, температуре рабочего раствора 45 ± 5 °С и продолжительности процесса 90 с.

На приведенной на рисунок 1.2 (а) фотографии поверхности оцинкованной стали с Ti-Zr-содержащим покрытием видно, что покрытие обладает равномерной однородной нанокристаллической структурой.

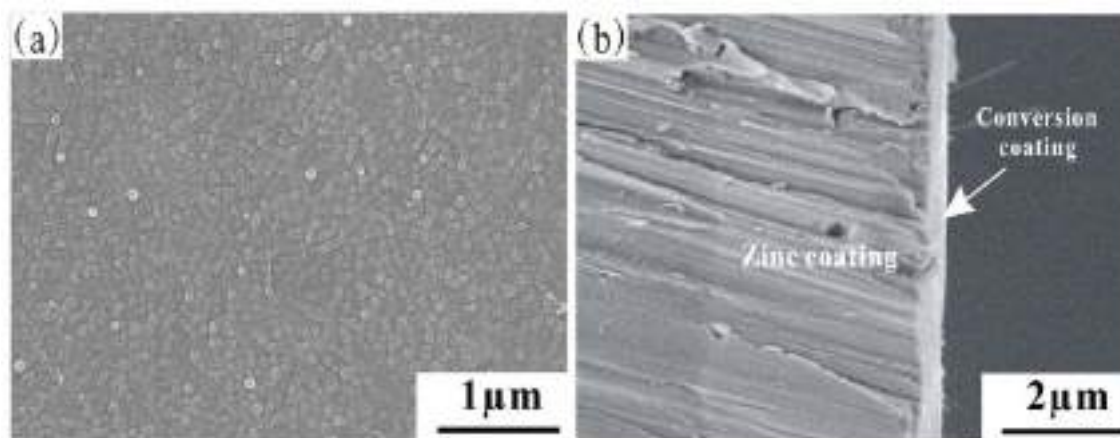
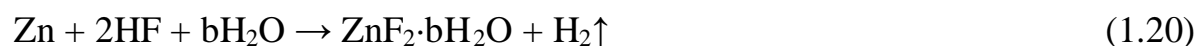
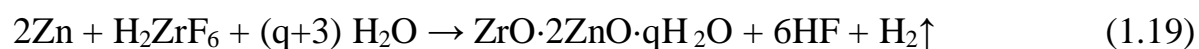
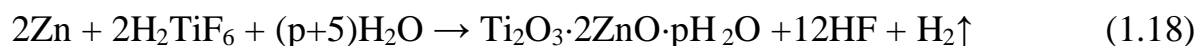
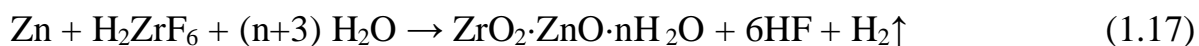
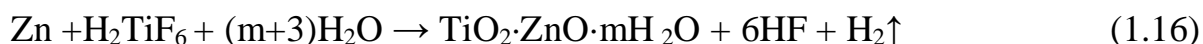


Рисунок 1.2 – Фотографии поверхности оцинкованной стали с Ti-Zr-содержащим покрытием (a) и поперечного сечения (b) оцинкованной стали с Ti-, Zr-содержащим покрытием

Фотография поперечного шлифа оцинкованной стали с защитным покрытием, приведенная на рисунке 1.2 (b), свидетельствует, что толщина защитного конверсионного слоя составляет приблизительно 500 нм.

Авторами установлено, что титан включается в покрытие в четырех- и трехвалентном состоянии: TiO_2 и Ti_2O_3 . Цирконий находится в покрытии в виде смеси оксидов ZrO и ZrO_2 [61], а цинк выявлен в покрытии в виде ZnF_2 и ZnO .

Руководствуясь данными РФЭС анализа, авторы предположили следующие реакции (1.23 – 1.28), протекающие при формировании конверсионного Ti-, Zr-содержащего покрытия:



Таннины представляют собой смесь сложных эфиров дигалловой кислоты и глюкозы. Важное значение при использовании таннина в качестве ингибитора коррозии имеет их экологическая безопасность. Наличие в составе таннина остатков дигалловой кислоты, известной хорошей способностью к связыванию

кислорода, позволяет предположить, что присутствие танина в агрессивной среде может замедлить скорость коррозии железосодержащих материалов [62-66].

Авторами [10] была разработана нетоксичная (4 класс опасности) композиция на основе сложных эфиров галловой кислоты для формирования финишного покрытия на титансодержащих конверсионных покрытиях. Защитная способность оксидтитановых покрытий, пропитанных в течение 2 мин водным раствором, содержащим 2,5 г/л данной композиции при pH=4 и температуре 18–30 °С, возрастает более чем в 8 раз и достигает значения 300 с. Оксидно-титановые покрытия по внешнему виду практически не отличаются от бесцветных хроматных покрытий на цинке, а последующее пропитывание оксидтитановых покрытий композицией соединений галловой кислоты изменяет цвет покрытия с бесцветного на радужный. Эллипсометрическими исследованиями установлено, что толщина оксидтитановых слоев составляет 60 нм, а после нанесения top-coat возрастает до 70–80 нм, что существенно меньше толщины хроматных покрытий на цинке (200–1000 нм). Увеличение толщины оксидно-титановых слоев после финишной обработки, по-видимому, объясняется образованием в порах и на поверхности титансодержащего покрытия сложных комплексных соединений цинка и железа с соединениями галловой кислоты.

Известно, что краевой угол смачивания покрытия, свидетельствующий о степени гидрофобности поверхности, может служить критерием ее защитной способности: более гидрофобные пленки лучше защищают металлическую основу от коррозии, поскольку отталкивают от себя компоненты коррозионной среды. Исследования [10] показали, что поверхность оцинкованной стали гидрофильна, краевой угол смачивания составлял 41°. После нанесения титансодержащего покрытия поверхность становилась гидрофобной: краевой угол смачивания был равен 92°. Для сравнения: этот параметр для радужного хроматного покрытия равен 85°. Наибольшим углом смачивания (99°) и, следовательно, лучшими защитными характеристиками обладала поверхность титансодержащего покрытия с нанесенным «top-coat». С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур образцы подвергались термошоку:

прогревались в течение 1 ч при температуре 120°C [10]. Было установлено, что защитная способность титансодержащих покрытий после нагревания не снижается, в то время как защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, снизилась с 60 до 12 с (экспресс-метод капли).

Бразильскими исследователями [9] проведены коррозионные испытания оцинкованных стальных образцов с оксидно-циркониевым покрытием, пропитанным танином в сравнении с хроматными и хромитными покрытиями. Испытания проводили по стандарту ASTM D-2247-11 в камере влажности в течение 336 ч. Результаты коррозионных испытаний приведены в таблице 1.4. По завершении испытаний в камере влажности ни на одном из образцов не появилось очагов красной коррозии стальной основы.

Таблица 1.4 – Образцы с различными покрытиями, подвергшиеся испытаниям в камере влажности в течение 336 ч* [9]

Время / Образцы	Zn	ZrO ₂ (5 мин)	ZrO ₂ + орг. краситель	ZrO ₂ + танин	Cr (VI)	Cr (III)
24 ч	B5	B1	B3	B1	B0	B0
48 ч	B5	B2	B4	B1	B0	B0
72 ч	B5	B2	B4	B1	B0	B0
168 ч	B5	B2	B5	B1	B0	B0
192 ч	B5	B2	B5	B1	B0	B0
216 ч	B5	B4	B5	B1	B0	B0
240 ч	B5	B4	B5	B1	B0	B0
264 ч	B5	B4	B5	B1	B0	B0
336 ч	B5	B4	B5	B1	B0	B0

*Вид коррозии: V – красная, B – белая.

Степень коррозии: 0 – безусловно; 1 – точки в локализованных областях;

2 – точки повсеместно; 3 – отдельные области; 4 – частично; 5 – полностью.

Коды B0, B1, B2, B3, B4 и B5 отражают степень коррозии цинкового покрытия. Чем больше число, тем выше степень коррозии. Выявлено, что оцинкованный образец с оксидно-циркониевым покрытием чувствителен к влажности, поэтому белая коррозия (цинка) проявляется достаточно быстро.

Авторы отмечают, что пропитывание в растворе танина приводит к улучшению защитных характеристик. Появление белых точек продуктов коррозии (B1) наблюдается в начале испытаний, что объясняется

неоднородностью покрытия. В дальнейшем изменений до момента окончания испытаний не наблюдалось. Эти результаты подтверждают, что таннин в качестве финишного красителя, помимо придания цвета, дополнительно защищает оцинкованную сталь от коррозии.

Авторы статьи [60] исследовали влияние продолжительности погружения оцинкованных изделий в раствор, содержащий $TiCl_3$ (0,001 M); $NaBF_4$ (0,01 M); $NaNO_3$ (0,02 M), на структуру поверхности и коррозионную стойкость формирующихся в них конверсионных титансодержащих покрытий. В результате исследований было установлено, что оксидно-титановое покрытие, сформированное в течение 300 с, имеет однородную структуру и обладает максимальной защитной способностью. Увеличение продолжительности обработки с 300 до 500 с приводит к ухудшению качества получаемых защитных слоев, на поверхности образцов наблюдается появление микротрещин. Рентгеновский анализ, проведенный с помощью фотоэлектронного спектрометра, показывает, что покрытие состоит из оксидов и/или гидроксидов Zn и Ti. Кроме того, выявлено, что толщина покрытий возрастает с 80 до 150 нм. Установлено, что сформированные покрытия по защитным характеристикам не уступают хроматным, что подтверждается результатами коррозионных испытаний в камере соляного тумана согласно стандарту JIS G 3312 [67].

По данным [68], бесхроматная пассивация цинка или сплавов цинка может быть осуществлена путем обработки поверхности в водном растворе, содержащем ионы титана и, по меньшей мере одного вспомогательного соединения, выбранного из группы, состоящей из фосфорной или фитиновой кислоты, дубильных веществ, солей, а также сложных эфиров вышеуказанных кислот и пероксида водорода. Например, пассивацию цинка осуществляли путем контактирования поверхности оцинкованной стали с водной композицией, содержащей ионы Ti^{4+} в количестве, по меньшей мере, 0,02 г/л и одно или несколько вспомогательных веществ из приведенных в таблице 1.5. Значение pH раствора составляло около 2–6 единиц. Процесс формирования покрытия может быть осуществлен при температуре 20–65°C с последующей сушкой без промывки обработанной поверхности.

Таблица 1.5 – Составы растворов для нанесения титансодержащих покрытий

Примеры	Состав рабочего раствора, г / л							
	$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	$\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2TiF_6	H_2O_2 (100%)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Фитиновая кислота	Дубильная кислота	Хроматный раствор
1	3	–	–	1,5	–	–	–	–
2	3	–	–	1,5	1	–	–	–
3	3	–	–	1,5	3	–	–	–
4	3	–	–	–	–	0,5	–	–
5	1	–	–	–	–	1	–	–
6	–	6	–	1,5	–	0,5	–	–
7	–	2	–	0,5	–	1	–	–
8	–	–	3	–	–	0,5	–	–
9	3	–	–	–	–	–	0,5	–
10	3	–	–	1,5	–	–	1	–
11	–	–	–	–	–	–	–	20
12	–	–	–	–	–	–	–	–
13	–	–	–	1,5	–	–	–	–
14	3	–	–	–	–	–	–	–
15	–	6	–	–	–	–	–	–
16	–	–	–	–	3	–	–	–
17	–	–	–	–	–	1	–	–
18	–	–	–	–	–	–	1	–

В патенте [69] предложен новый способ обработки оцинкованной стали. Рабочий раствор для образования защитного слоя на цинке содержит соединения марганца, титана, фосфорную кислоту или фосфат-ионы, фторид-ионы и органические кислоты. рН раствора доводят до значений 1–6 единиц. Раствор может дополнительно содержать один или несколько растворимых или нерастворимых фосфатов металлов или сложных фосфатов. Растворимый фосфат металла или сложный фосфат может представлять собой соль щелочного, щелочноземельного металла или Mn. В качестве сложного нерастворимого фосфата металла может выступать соль Al, Ti, Zr, Hf или Zn. После нанесения защитного покрытия на оцинкованную сталь изделия сушат при 50–200 °С.

Установлено, что марганецсодержащие соединения, включаясь в конверсионный защитный слой, придают ему способность к самозалечиванию. Учитывая эту особенность соединений марганца, авторы [69] добавляли в пассивирующие растворы различные химические соединения и исследовали их влияние на устойчивость пассивированных поверхностей к коррозии. Установлено, что обработка в растворе, не содержащем соединений титана приводит к формированию на поверхности гальванического цинка пористого покрытия с низкой защитной способностью. Добавление соединений титана к раствору, содержащему соединение марганца, обеспечивает формирование покрытия с улучшенными защитными характеристиками, не ухудшая при этом способность к самовосстановлению. С другой стороны, когда покрытие формируется из титансодержащего раствора, поры защитного слоя заполнены соединениями титана, которые нерастворимы или едва растворимы и выступают в качестве барьера от атмосферной коррозии.

Соединение марганца предпочтительно добавлять в рабочий раствор в количестве не менее чем 0,1 г/л в пересчете на Mn^{2+} . Избыточное содержание Mn^{2+} в растворе ухудшает его стабильность. Соединение титана предпочтительно добавлять при мольном соотношении Ti^{4+}/Mn^{2+} не менее 0,05 для обеспечения высокой защитной способности и способности к самовосстановлению формирующихся покрытий. Защитная способность покрытий усиливается при повышении мольного соотношения Ti^{4+}/Mn^{2+} , но его чрезмерное увеличение (> 2) приводит к нестабильности рабочего раствора. Раствор дополнительно содержит в своем составе один или несколько фторсодержащих соединений, которые активируют поверхность Zn или его сплава. Органическую кислоту дополнительно вводят в раствор для того, чтобы поддерживать Mn и Ti в виде стабильных ионов. Органической кислотой могут быть одна или несколько кислот из ряда: винная, дубильная, лимонная, щавелевая, малоновая, молочная или уксусная. Оцинкованные изделия со сформированным защитным слоем следует сушить при температуре 50-200 °С. Авторы отмечают, что сушка при температуре выше 200 °С вызывает

термическое разложение защитного слоя, что приводит к ухудшению защитной способности покрытия.

Бразильскими учеными в [70] проведен сравнительный анализ свойств защитных адгезионных фосфатных и цирконийсодержащих конверсионных покрытий на оцинкованной стали под ЛКП. Объектом исследования являлись оцинкованные образцы 100x150x1 мм, окрашенные катафорезной эпоксидной грунтовкой, с двумя видами конверсионных адгезионных слоев:

1. Фосфатные, полученные в фосфатирующем составе Granodin 958R в течение 191с при температуре раствора 50°C, с последующей обработкой в растворе пассивации Parcolane 90A в течение 45с при комнатной температуре;

2. Цирконийсодержащие, полученные в растворе композиции TecTalis 1800, с концентрацией циркония 90мг/л и содержащем гексафторциркониевую кислоту.

На композиционных картах (рисунок 1.3), полученных методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), представлено распределение Zr, Zn и Al на поверхности образца с цирконийсодержащим конверсионным покрытием. Области красного цвета на рисунке 1.3 (а) представляют местонахождение соединений циркония в покрытии, а синие представляют непокрытую ими цинковую поверхность. Согласно суммарной элементной карте Zr, Zn и Al (рисунок 1.3 (б)) цирконий преимущественно осаждается на обогащенных алюминием участках поверхности оцинкованной стали (отмеченные области).

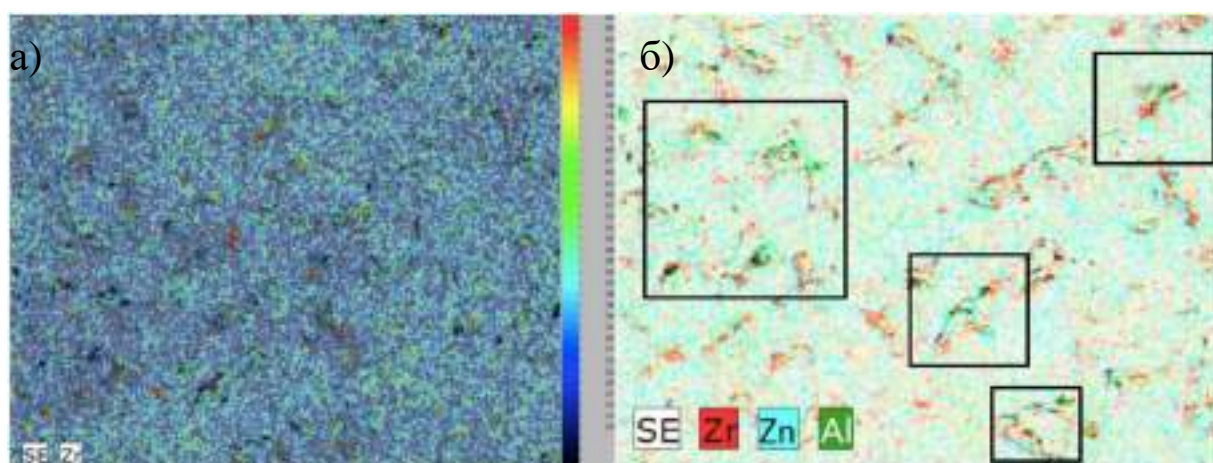


Рисунок 1.3 – Элементные карты поверхности, полученные методом ЭДС:

а) индивидуальная карта циркония в покрытии; б) карта Zr, Zn и Al в покрытии

Эти результаты указывают на неоднородное распределение соединений циркония в конверсионном покрытии на оцинкованной стальной поверхности.

Некоторые авторы в своих трудах [71-73] уже предполагали, что элементный состав и микроструктура обрабатываемой оцинкованной поверхности играет ключевую роль в механизме осаждения цирконийсодержащего покрытия.

Проведены циклические ускоренные коррозионные испытания (GM 14872) и ускоренные испытания в атмосферных условиях методом прерывистого распыления соляного раствора (ISO 11474) окрашенных образцов с адгезионными фосфатным и цирконийсодержащим покрытиями с целью определения их коррозионной стойкости [70]. В таблице 1.6 представлены результаты по ширине проникновения коррозии от места надреза после коррозионных испытаний. По результатам двух типов коррозионных испытаний средние значения ширины проникновения коррозии от места надреза у образцов с фосфатным покрытием ниже, чем у образцов с цирконийсодержащим покрытием.

Таблица 1.6 – Результаты циклических и атмосферных коррозионных испытаний образцов с исследуемым адгезионными покрытиями

Конверсионное покрытие	Коррозионные испытания GM 14872 3840 ч (160 дней)	Коррозионные испытания в атмосферных условиях ISO 11474 1 год
Фосфатное	0,31±0,04	0,25±0,03
Цирконийсодержащее	0,49±0,08	0,34±0,15

Важным параметром, влияющим на коррозионную стойкость покрытий является их пористость [74,75]. В статье [70] пористость оценивали электрохимическим методом с применением формулы (1.22):

$$P = \frac{R_p'}{R_p} \times 10^{-(\Delta E_{corr}/\beta_\alpha)}, \text{ где} \quad (1.22)$$

P – пористость покрытия,

R'_p – поляризационное сопротивление металла-основы,

R_p – поляризационное сопротивление образца с покрытием,

ΔE_{corr} – разность потенциалов коррозии между образцом без/с покрытием,

β_α – константа уравнения Тафеля анодной реакции металла-основы.

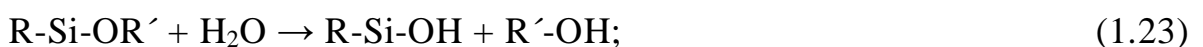
Авторы утверждают, что средние значения пористости цирконийсодержащего покрытия равны $4 \pm 0,9\%$, в отличие от фосфатного, равного $0,7 \pm 0,1\%$. Более высокая пористость цирконийсодержащих покрытий согласуется с коррозионной стойкостью образцов с этим покрытием.

Значения пористости фосфатного покрытия ($0,7 \pm 0,1\%$) согласуются с величинами, приведенными в исследованиях других ученых [76,77]. Для цирконийсодержащего покрытия они оказались выше ($4 \pm 0,9\%$), чем сообщалось в статье [78]. Расхождение авторы объясняют различием в морфологии поверхности металла-основы и распределением дефектов, присутствующих в цинковом покрытии в виде интерметаллических участков, обогащенных алюминием, на которых происходит преимущественное зарождение соединений циркония.

1.2.3 Пассивация в кремнийсодержащих растворах

Покрытия на основе силикатов привлекают все больший интерес из-за их способности создавать прочные связи с металлической основой и одновременно образовывать сплошные полимерные пленки на поверхности. Эти характеристики обеспечивают надежную защиту от коррозии металлов [79].

Образование силикатных пленок, формирующихся на поверхности металлов, авторы описывают следующими реакциями (1.30 – 1.32):

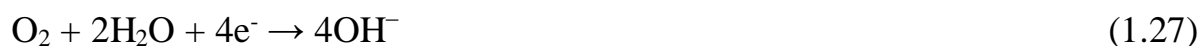


Пленки на основе силана в основном функционируют как барьерное покрытие, препятствующее процессу коррозии металла.

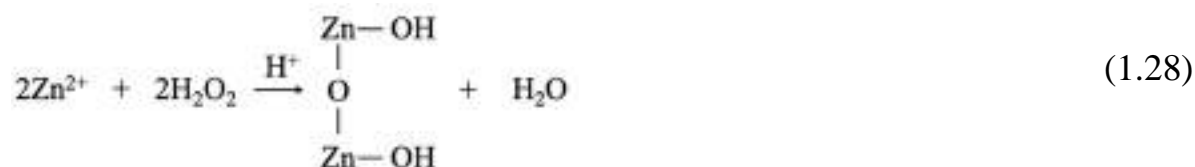
В результате исследований [80] был разработан раствор силикатной пассивации, который содержит SiO_3^{2-} 0,141 моль/л, H_2O_2 0,1 моль/л и ионы F^- . В разработанном растворе образуются голубые покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью (87 ч в камере соляного тумана до появления первых очагов белой коррозии). Увеличение концентрации перекиси водорода приводит к изменению цвета пленки на желтый и снижению ее защитной способности. Сравнение значений бестоковых потенциалов коррозии хроматных, молибдатных и кремнийсодержащих защитных покрытий позволяет сделать вывод о том, что наиболее положительным значением бестокового потенциала и, стало быть, наибольшей защитной способностью обладает кремнийсодержащее покрытие.

Заменить процесс хроматирования можно процессом пассивации в растворе следующего состава: Na_2SiO_3 20 г/л, H_2SO_4 5 мл/л, HNO_3 5 мл/л, H_2O_2 10 мл/л [81], pH 1,5–2,5, продолжительность пассивации 10–30 с, температура раствора 25 °С.

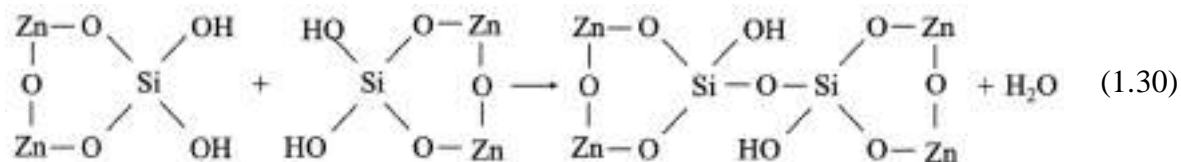
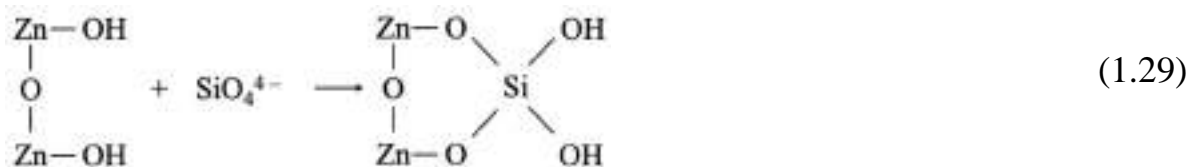
Известно, что в области pH 2,0–2,5 происходит растворение цинковой подложки и протекают следующие реакции:



Далее ионы цинка реагируют с перекисью водорода с образованием оксигидрата цинка [15, 81, 82]:



В водном растворе кремний присутствует в виде простейшего силикатного аниона SiO_4^{4-} . Образовавшийся оксигидрат цинка взаимодействует с силикатным анионом, в результате чего на цинковой поверхности формируется силикатный полимер:



В итоге образуются компактные конверсионные покрытия с хорошей защитной способностью (около 72 ч в камере соляного тумана до появления продуктов белой коррозии: ISO 9227:1990).

Ли Гуанг-чао с коллегами [83] предлагает производить силикатную пассивацию оцинкованной стали в растворе следующего состава: 40 г/л Na_2SiO_3 ; 5 мл/л 98 % H_2SO_4 ; 40 мл/л 30 % H_2O_2 ; 7 г/л H_2NCSNH_2 (тиомочевина); 2 мл/л 67 % HNO_3 и 2 мл/л 85 % H_3PO_4 ; при температуре 30 °С, pH=3 в течение 90 с. Получаемые покрытия характеризуются хорошим внешним видом и высокой защитной способностью.

Процесс нанесения конверсионных покрытий на основе системы молибдат-фосфат-силикат (MPS) ионов описан Тангом [84], позднее он был усовершенствован добавлением к раствору силана азотной кислоты Сонгом и Мансфельдом [85]. Исследования, описанные в [86–88] свидетельствуют о том, что присутствие SiO_3^{2-} ионов в растворе пассивации позволяет сформировать в результате реакций полимеризации на цинковой основе барьерный слой, препятствующий проникновению агрессивных компонентов коррозионной среды.

Оптимальный состав раствора для бесхроматной пассивации гальванического цинка: $\text{Na}_2(\text{MoO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:1:2 [16]. Продолжительность формирования защитного слоя 15 мин. Объектом сравнения являлись образцы гальванически оцинкованной стали с хроматным покрытием, полученные за 10 с в растворе, содержащем 10 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и серную кислоту (pH раствора 1.2).

Толщина хроматного покрытия составляла менее 1 мкм. Поверхность оцинкованной стали с хроматным покрытием характеризуется пористой структурой (рисунок 1.4). Покрытие состоит из Cr, O, а также Zn и S. Поверхность оцинкованной стали с молибден-фосфат-силикатсодержащим покрытием (МФС) характеризуется большим количеством трещин из-за обезвоживания во время сушки. Тем не менее, РСМА/ЭДС анализ показал гомогенность покрытия. МФС покрытие состоит из Si, Mo, O, Zn и P.

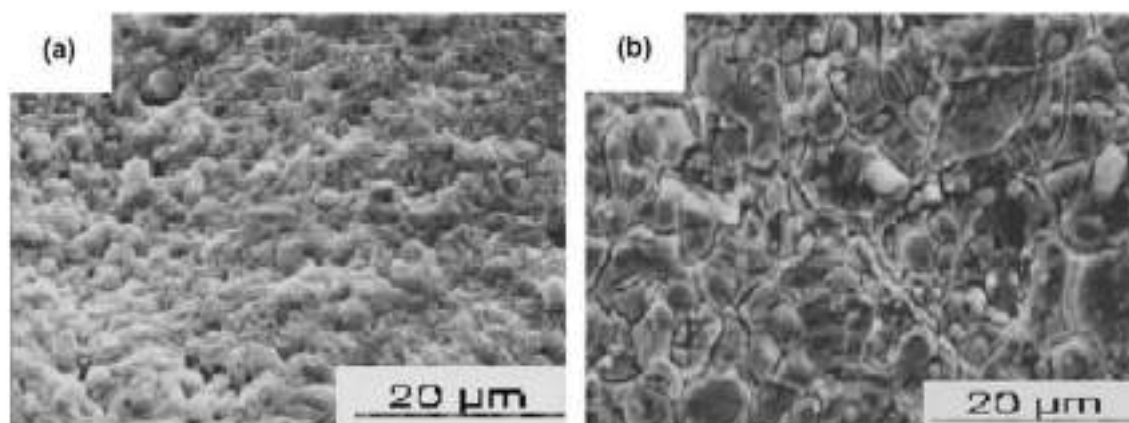


Рисунок 1.4 – Фотографии поверхности (а) хроматного и (б) молибдат-фосфат-силикатсодержащих покрытий (МФС) на цинке

Время до появления первых очагов белой коррозии в камере соляного тумана составляет 72 ч для МФС покрытий и 96 ч – для хроматных.

Хан Кипинг в работе [89] предлагает следующий состав для пассивации цинка: 50 г/л Na_2SiO_3 , 80 мл/л НТФ (нитрилотриметилфосфоновая кислота), тиомочевина 5 г/л. Продолжительность процесса пассивации 1 мин в интервале значений pH раствора от 2 до 3, температура раствора 20–30 °С.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний покрытий, полученных в данных условиях, в сравнении с другими конверсионными покрытиями представлены в таблице 1.6. Кремнийсодержащее покрытие по защитной способности превосходит молибдатсодержащее покрытие и сопоставимо с хроматным.

Таблица 1.6 – Результаты ускоренных коррозионных испытаний покрытий

Тип покрытия	Защитная способность в 3% NaCl, ч	Защитная способность методом капли 5% Pb(CH ₃ COO) ₂ , с
Оцинкованная сталь	35 (мин)	5
Хроматное	21	68
Молибдатсодержащее	5	30
Кремнийсодержащее	20	65

В патенте США US4225351 представлен водный раствор для получения защитных покрытий на цинке, содержащий 0,2–45 г/л H₂SO₄, 1,5–58 г/л H₂O₂, 3–33 г/л SiO₂ (молекулярное соотношение SiO₂ к Na₂O/K₂O в силикатах щелочных металлов от 1 до 4) и по меньшей мере 0,15–10 г/л фосфорорганического соединения, 2–20 г/л одного из ряда веществ (аскорбиновая, борная, гликолевая, глюконовая, винная кислоты) [90]. Продолжительность процесса 20–50 с, температура раствора 20–30 °С, температура сушки 70 °С. Для повышения стойкости к истиранию рекомендуется после формирования выдерживать покрытия в течение 12–24 ч.

В патенте [91] приведен раствор, содержащий 20–30 г/л Na₂SiO₃, 10–20 г/л H₂O₂, 20–30 г/л Zn(NO₃)₂, 6–10 г/л NaF, 9–15 г/л CuSO₄, 3–5 мл/л H₂SO₄. Значение pH раствора может изменяться в интервале от 2,5 до 3,0. Формируются однородные покрытия радужного желто-розового цвета. Время до появления первых очагов белой коррозии в камере соляного тумана составляет 72 ч.

1.2.4 Пассивация в молибдатных растворах

Наиболее близкой альтернативой соединениям шестивалентного хрома в ряде работ считают молибдаты, которые обладают высокой способностью к пленкообразованию на цинковой поверхности. По мнению авторов [11, 92], стойкость молибдатных покрытий в камере соляного тумана в некоторых случаях ниже, чем у хроматных покрытий. Исследованию возможности пассивации цинковых поверхностей в растворах на основе молибдатных соединений посвящены работы [11, 92–94].

Авторы отмечают более низкую по сравнению с хроматными, токсичность молибдатных покрытий, а также возможность получения молибдатсодержащих покрытий различных оттенков, что немаловажно при осаждении защитно-декоративных покрытий [93,94]. Они могут формироваться химическим и электрохимическим способами и обладают высокой защитной способностью по отношению к цинковым поверхностям. Установлено, что защитная способность молибдатных покрытий зависит от кислотности рабочего раствора, которая обычно регулируется с помощью азотной, фосфорной или серной кислот. Максимальную защитную способность проявляют покрытия, сформированные в растворах с рН в интервале 1–6, независимо от регулирующей рН кислоты. Вне данного интервала кислотности покрытия либо не формируются, либо обладают низкой защитной способностью и коррозионной стойкостью. Концентрация молибдат-ионов, температура раствора, продолжительность процесса и различные добавки также влияют на защитную способность получаемых покрытий [95–101].

В статье [101] авторы сообщили, что при комнатной температуре покрытие практически не формируется. А вот при нагревании раствора до 30-50 °С защитная способность резко увеличивается. При дальнейшем повышении температуры нарушается сплошность покрытия и тем самым ухудшается защитная способность.

Фосфорная кислота в молибдатсодержащем растворе, по мнению авторов [102], является более предпочтительной кислотой, чем серная и азотная. В растворе, содержащем молибдат натрия и фосфорную кислоту, формируются покрытия с более мелкозернистой структурой.

Авторами [103] предложен следующий состав для обработки горячеоцинкованной (Zn – 5% Al) стали: 10–45 г/л $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10–35 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, органическая кислота (3–8 г/л) и в качестве ускорителя – соль никеля (1-5 г/л). Процесс проводился в течение 40–120 с при температуре 45–75 °С, а рН раствора составлял 2,0–3,0. В данном случае образуются равномерные покрытия, состоящие из Zn, Al, O, P и Mo, что подтверждается результатами РФЭ

спектроскопии. В растворе пассивации помимо молибдата натрия и ортофосфата натрия может содержаться ацетат натрия в количестве 3–8 г/л [93], а также органическая кислота и соль никеля, температура раствора поддерживается в интервале 30–60 °С, а продолжительность 20–80 с. Отмечается, что перед нанесением конверсионных молибдатных покрытий желательно активировать поверхность в 3,5%-ной HCl в течение 0,5–1 мин. Установлено, что концентрации различных ионов в молибдатном растворе пассивации, а также площадь обработанной поверхности в нем существенно влияют на коррозионную стойкость получаемых покрытий. Как видно на приведенных на рисунок 1.5 фотографиях, равномерность и качество покрытий ухудшаются после обработки 1,536 м² оцинкованной стали в 0,5 л раствора. Коррозионная стойкость молибдатных слоев заметно снижается после обработки 1,16 м² площади оцинкованной стали в 500 мл рабочего раствора.

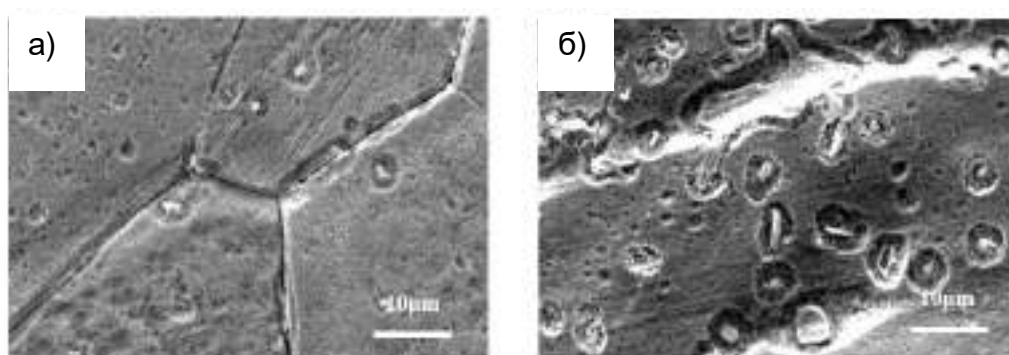


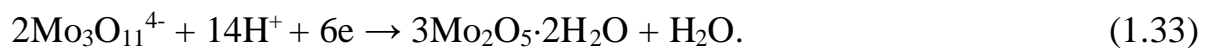
Рисунок 1.5 – Морфология поверхности молибдатного покрытия до (а) и после (б) обработки 1,536 м² оцинкованной стали в 0,5 л раствора пассивации

Авторы [92] исследовали покрытие на основе молибдена, осаждаемое из раствора, содержащего молибдат, оксиэтилендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) (в качестве ингибитора коррозии), пленкообразователь (акриловую смолу) и силаны. Оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), является ингибитором коррозии металла и хелатирующим агентом, иногда используемым в процессах бесхроматной пассивации цинка. Авторами установлено, что антикоррозионные свойства получаемых покрытий сильно зависят от концентрации ОЭДФ в рабочем растворе. Силаны, по утверждению авторов оказывают герметизирующее действие на слои образовавшегося пористого покрытия. Ими

обнаружено, что покрытия из полимерных алкоксисиланов улучшают антикоррозионную защиту металлической основы. Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что исследуемые покрытия выдержали 72 ч до появления белой коррозии.

По данным [104], молибдат-ион в растворе в зависимости от pH раствора может присутствовать в виде: $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$ ($4,5 < \text{pH} < 6$), $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ ($1,5 < \text{pH} < 4,5$), $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ ($0,9 < \text{pH} < 1,5$) и $\text{Mo}_{28}\text{O}_{78}^{12-}$ ($\text{pH} \approx 0,9$).

Авторами [92] установлено, что состав молибдатного покрытия зависит от pH раствора пассивации. Например, в области pH 4,5–6,0 протекают следующие реакции (1.38- 1.40) с образованием Mo_2O_5 :



В области pH 1,5–4,5 могут протекать следующие реакции:



Покрытия, полученные из раствора, содержащего помимо молибдата натрия фосфорную кислоту, содержат в своем составе цинк, молибден, кислород и фосфор [105]. Обзорный спектр оцинкованной стали с молибдатным покрытием, а также его фотография приведены на рисунок 1.6.

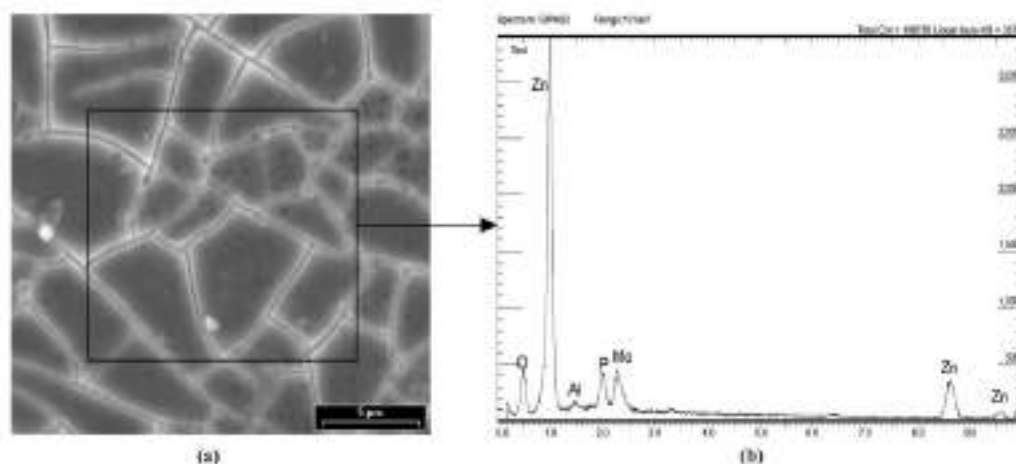


Рисунок 1.6 – Электронная фотография (а) и обзорный РФЭ-спектр (б) молибдатного покрытия

Авторами предлагается следующий механизм формирования молибдатных покрытий (1.44-1.48):



В работе [93] исследовались три раствора для осаждения защитных покрытий на оцинкованной стали.

Раствор №1: Na_2MoO_4 20 г/л; NaNO_2 1 г/л; 63 %-ная HNO_3 3 мл/л; 98 %-ная H_2SO_4 0,2 мл/л; t 40–60 °С, pH 0,5–3,5. *Раствор №2:* Фитиновая кислота 20 г/л; 63 %-ная HNO_3 5 г/л; 98 %-ная H_2SO_4 3 г/л, t 20 °С. *Раствор №3:* Na_2MoO_4 20 г/л; Фитиновая кислота 20 г/л; NaNO_2 1 г/л; 63 %-ная HNO_3 3 мл/л; 98% H_2SO_4 0,2 мл/л, t 20 °С. Результаты коррозионных испытаний защитных характеристик покрытий, осажденных их представленных растворов, приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Защитная способность и скорость коррозии защитных покрытий

	№ раствора		
	1	2	3
ЗС, с	68,5	43,3	82
Скорость коррозии V , $\text{г}^{-2}\text{ч}^{-1}$	$9,18 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$

Как видно из таблицы 1.12, наибольшей защитной способностью и наименьшей скоростью коррозии цинковой подложки характеризуются покрытия, полученные из раствора № 3 – на основе молибдата натрия и фитиновой кислоты.

Фитиновая кислота представляет собой сложное соединение, общая формула которого – $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$. Данная кислота представляет собой экологически безопасное соединение и является ингибитором коррозии цинка. Фитиновая кислота при взаимодействии с ионами тяжелых металлов образует сложные хелатные комплексы.

Авторы [93] разработали композицию для комбинированной пассивации молибдатом и фитиновой кислотой оцинкованной стали следующего состава:

Na_2MoO_4 (20 г/л); фитиновая кислота (20 г/л); NaNO_2 (1 г/л); 63 %-ная HNO_3 (3 мл/л); 98 %-ная H_2SO_4 (2 мл/л). В данный раствор при комнатной температуре погружали образцы оцинкованной стали на 90 с, после чего образцы промывали в дистиллированной воде, а затем сушили горячим воздухом. Защитная способность формирующихся покрытий оценивалась ускоренным методом с использованием 5 %-ного раствора CuSO_4 на разных участках образца при 25 °С. Коррозионную стойкость конверсионной пленки оценивали по времени, после которого на образцах появляется черный цвет. Средний интервал времени появления следов коррозии составлял 76 с. Кроме того, проводились коррозионные испытания покрытий в камере соляного тумана, где образцы выдержали 96 ч до появления первых очагов «белой» коррозии. Установлено, что из молибдатсодержащих растворов могут получаться покрытия разного цвета в зависимости от рабочих параметров процесса.

Авторами работы [100] удавалось получать молибдатные покрытия глубокого черного цвета с поглотительной способностью более 99 %. Осаждение молибдатных покрытий проводилось в растворе, содержащем 30 г/л молибдата натрия при рН 3-5, продолжительности процесса 15–30 мин, потенциале катодной поляризации 320 мВ. При меньшей продолжительности процесса осаждались радужные, коричневые и темно-коричневые покрытия.

Болгарским ученым [12] также удалось получить покрытия различных цветов: голубой, желтый, зеленый и черный. Цвет покрытий изменялся в зависимости от продолжительности процесса, температуры раствора и катодной плотности тока (таблица 1.8 и 1.9).

Таблица 1.8 – Цвет молибдатных покрытий сформированных в растворах с различными рН и при различной продолжительности процесса

Продолжительность, мин	рН 5	рН 3
1	Радужный	Радужный
5	Коричневый	Ярко-коричневый
10	Темно-коричневый	Коричневый
15	Коричнево-черный	Черный
20	Черный	Черный
30	Матово-черный	Матово-черный

Таблица 1.9 – Цвет молибдатных покрытий в растворах различной температуры, плотности тока и продолжительности процесса

Цвет	t, °C	i, А/дм ²	Продолжительность, мин
Голубой	20	0,3	3
Желтый	20	0,3	5
Зеленый	40	0,5	5
Черный	60	0,5	5

Выявлено, что с изменением цвета от голубого к черному количество кислорода, фосфора и молибдена увеличивалось, а количество цинка снижалось. На приведенных на рисунок 1.5 фотографиях показано, как меняется структура формирующихся покрытий. Как видно, на покрытиях зеленого и черного цвета наблюдаются трещины по всей поверхности образца, в то время как голубые и желтые покрытия обладают мелкозернистой компактной структурой.

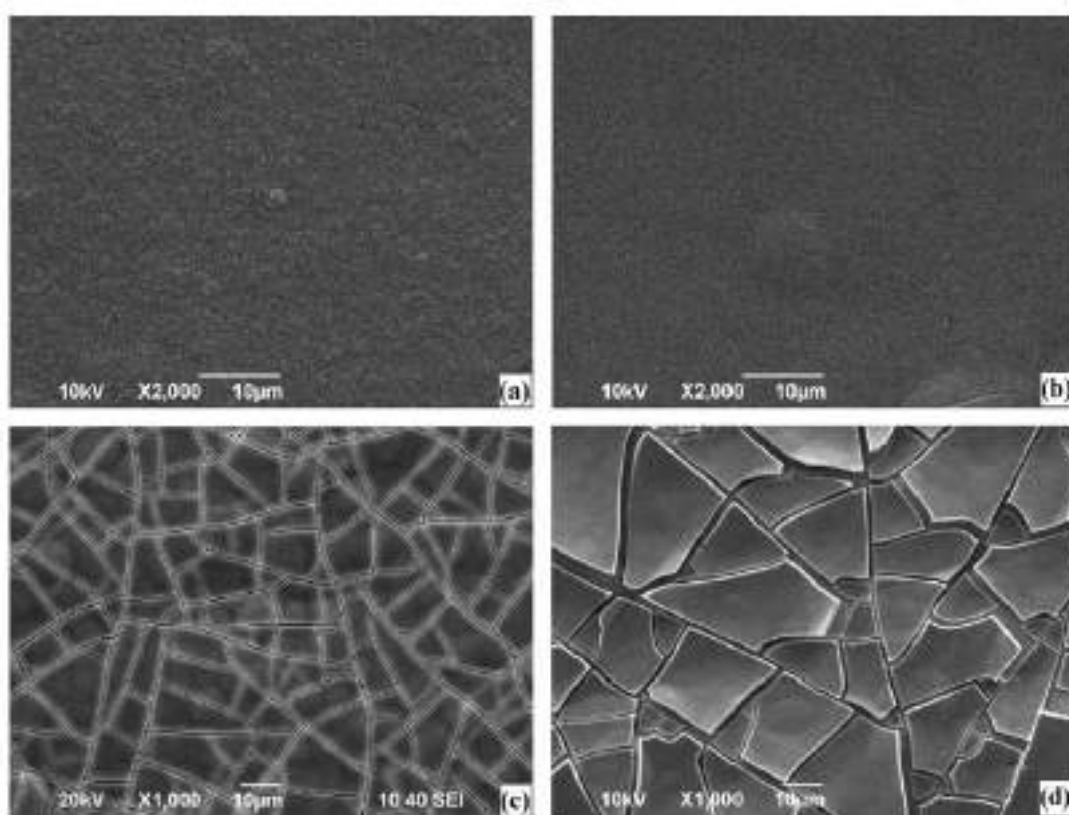


Рисунок 1.5 – Фотографии молибдатных покрытий различных цветов: голубой (а); желтый (b); зеленый (c); черный (d)

В статье [11] описан процесс получения конверсионных молибдатных покрытий из раствора следующего состава: Na_2MoO_4 (20–40 г/л); Na_3PO_4 (10–20 г/л); CH_3COONa (3–8 г/л). Параметры процесса: $\text{pH} = 2\text{--}3$, продолжительность процесса 20–80 с, температура рабочего раствора 30–60 °С. Последовательность обработки образцов: обезжиривание ацетоном, активация и пассивация. Активация производилась погружением образцов в 3,5 %-ный водный раствор HCl при комнатной температуре на 0,5–1,0 мин. Защитная способность молибдатных покрытий на поверхности цинка достигает 70 ч в камере солевого тумана.

В работе [94] описана композиция для получения покрытий коричневого цвета на оцинкованной стали в растворе состава: молибдат аммония (20 г/л); аммиак (200 мл/л); нитрат кобальта (10 г/л); вода. Пассивацию проводили при комнатной температуре в течение 60 мин, $\text{pH} 1\text{--}2$ (при перемешивании продолжительность пассивации сокращалась). Покрытие имело коричневый цвет и обладало хорошей коррозионной стойкостью и защитной способностью.

В статье [106] предложен следующий состав для нанесения молибденсодержащих покрытий: 9 г/л $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0–5 г/л $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При обработке оцинкованной стали в этом растворе в течение 0,2–5,0 мин удается получить покрытия толщиной 0,8–4,0 мкм. Коэффициент поглощения солнечного излучения получаемых покрытий составляет 0,88, а коэффициент теплового излучения 0,2. Авторами установлено, что сформированные покрытия, содержащие в своем составе преимущественно MoO_3 и MoO_2 , обладают повышенной стойкостью при высоких температурах (250–300 °С).

На формирование качественных защитных термостойких черных молибдатных покрытий на горячеоцинкованной стали сильно влияет предварительная активация защищаемой поверхности в азотной кислоте [107]. Покрытия наиболее глубокого черного цвета с коэффициентом поглощения солнечного излучения 0,87–0,89 образуются после предварительной активации горячеоцинкованной поверхности в 30–50 %-ной азотной кислоте. Установлено, что полученные слои обладают повышенной термостойкостью при температурах 200–300 °С. Формирование молибдатных покрытий, проводили в растворе следующего состава: 3 г/л $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 1 г/л $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Рабочая

температура раствора составляет 35–45 °С. Анализ РФЭ-спектров сформированных слоев показал, что молибден в покрытии присутствует в виде оксида Mo_4O_{11} . Следует отметить, что термообработка получаемых покрытий при высоких температурах (300-400 °С) приводит к изменению состава – сформированные слои содержат смесь оксидов Mo_4O_{11} и MoO_3 .

1.2.5 Пассивация в растворах, содержащих соли редкоземельных металлов

Соли РЗМ являются эффективными ингибиторами коррозии для некоторых алюминиевых сплавов и цинковых покрытий. Было обнаружено, что пленка соединений РЗМ снижает скорость коррозии металлической основы за счет торможения катодной реакции [13, 108, 109].

В статье [13] автор описал раствор для нанесения покрытий на основе лантана для защиты оцинкованной стали от коррозии, содержащий 30 г/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и 20 м /л H_2O_2 . Параметры процесса: рН = 4, температура раствора 40 °С, продолжительность обработки 30 с. Коррозионные испытания образцов с исследуемыми покрытиями проводили в камере солевого тумана. На необработанной поверхности оцинкованной стали продукты белой коррозии появились через 2 ч испытаний в солевом тумане, а на образцах с лантансодержащим покрытием только через 54 ч.

В работе [109] для защиты оцинкованной стали от коррозии авторы используют соль лантана в качестве пленкообразующего агента, а для последующей пропитки сформированных покрытий – водный раствор триметоксисилана (4 об. %). Раствор пассивации содержал: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 моль/л; H_3BO_3 0,02 моль/л; H_2O_2 30 мл/л. Параметры процесса: рН = 4,0, 18–25 °С температура рабочего раствора.

Образцы были обработаны следующим образом:

1. не пассивировали;
2. погружали в раствор силана на 10 с, сушили при 80 °С в течение 4 ч;
3. погружали в раствор с солью лантана на 60 с, сушили при 80 °С в течение 4 ч;

4. погружали в раствор хроматирования (0,05 моль/л CrO_3 , 0,1 моль /л SiO_2 , 15 мл/л H_3PO_3) в течение 15 с, сушили при 60 °С в течение 4 ч;
5. погружали в раствор с солью лантана на 60 с, сушили на воздухе, а затем погружали в раствор триметоксисилана в течение 10 с, сушили при 80 °С в течение 4 ч.

Результаты испытаний в камере солевого тумана приведены в таблице 1.10.

Испытания показали, что покрытие, осажденное двухступенчатым способом, оказалось более эффективным, продукты коррозии цинка на появились только после 100 ч испытаний солевым туманом, а на хроматных – через 75 ч. Предложенный авторами двухстадийный процесс получения бесхроматных покрытий с высокой защитной способностью намного трудозатратнее широко используемого хроматирования.

Таблица 1.10 – Результаты испытаний в камере соляного тумана

	№ образца				
	1	2	3	4	5
	Покрытие				
	Zn	Zn + La^{3+}	Zn + Silane	Cr^{6+}	Zn + La^{3+} +silane
Время до появления продуктов белой коррозии, ч	2	52	58	75	100

Влияние присутствия соединений лантана в церийсодержащем растворе пассивации на структуру образующихся в них покрытий изучено в работах [110, 111]. Базовый церийсодержащий раствор в [110] содержал 2 г/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,6 мл/л H_2O_2 и 11,5 мл/л HCl 37 масс.%. В своих исследованиях авторы определяли зависимость структуры покрытия и защитных свойств от концентрации ионов лантана в растворе пассивации и содержания La в покрытии. Для достижения цели они пробовали вводить ионы лантана в состав покрытия двумя способами:

1. обработка оцинкованных образцов в базовом церийсодержащем растворе пассивации с содержанием в нем азотнокислого лантана 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8 г/л ($t=25$ °С, продолжительность пассивации 5 мин, продолжительность сушки при комнатной температуре 3 ч);

2. двухстадийная последовательная обработка оцинкованных образцов в базовом церийсодержащем и лантансодержащем растворе, содержащем 0,4 г/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,6 мл/л H_2O_2 , и 11,5 мл/л HCl (37 масс.%) (рН раствора 3,0 и $t=25$ С, продолжительность пассивации 30, 60 и 90 с).

Добавление соединений лантана в церийсодержащий раствор пассивации оказывает большее положительное влияние на коррозионную стойкость покрытий, чем обработка оцинкованной поверхности по двухстадийной схеме. Результаты электрохимических поляризационных исследований показали, что ток коррозии уменьшается для образцов с конверсионными покрытиями, сформированными в растворах в ряду (A/cm^2): непассивированная поверхность ($14,4 \cdot 10^{-6}$), церийсодержащий ($8,5 \cdot 10^{-6}$), церий-лантансодержащий ($7,9 \cdot 10^{-6}$), растворы, двухстадийная обработка в церий- и лантансодержащем растворах ($1,5 \cdot 10^{-6}$). Значения токов коррозии для образцов с покрытиями, сформированными в предложенных растворах пассивации не сильно отличаются от значения для оцинкованного образца без покрытия, а измерение для образца с хроматным покрытием авторы не проводили. Обзорный РФЭ спектр этого покрытия отражает наличие Се, La и O в нем (рисунок 1.6). Спектр $\text{O}1s$ раскладывается на семь пиков. Пики, соответствующие энергиям связи 534, 530,16 и 529,7 эВ указывают на присутствие оксидов CeO_2 и Ce_2O_3 , в покрытии [112]. Пики, соответствующие энергии связи 533,26, 532,31 и 531,18 эВ, указывают на образование в покрытии соединений $\text{La}(\text{OH})_3$ и La_2O_3 . По спектру $\text{Ce}3d_3$ в диапазоне энергий связи 898-909 эВ авторы определили, что Се присутствует в конверсионном покрытии в двух степенях окисления Ce^{3+} и Ce^{4+} .

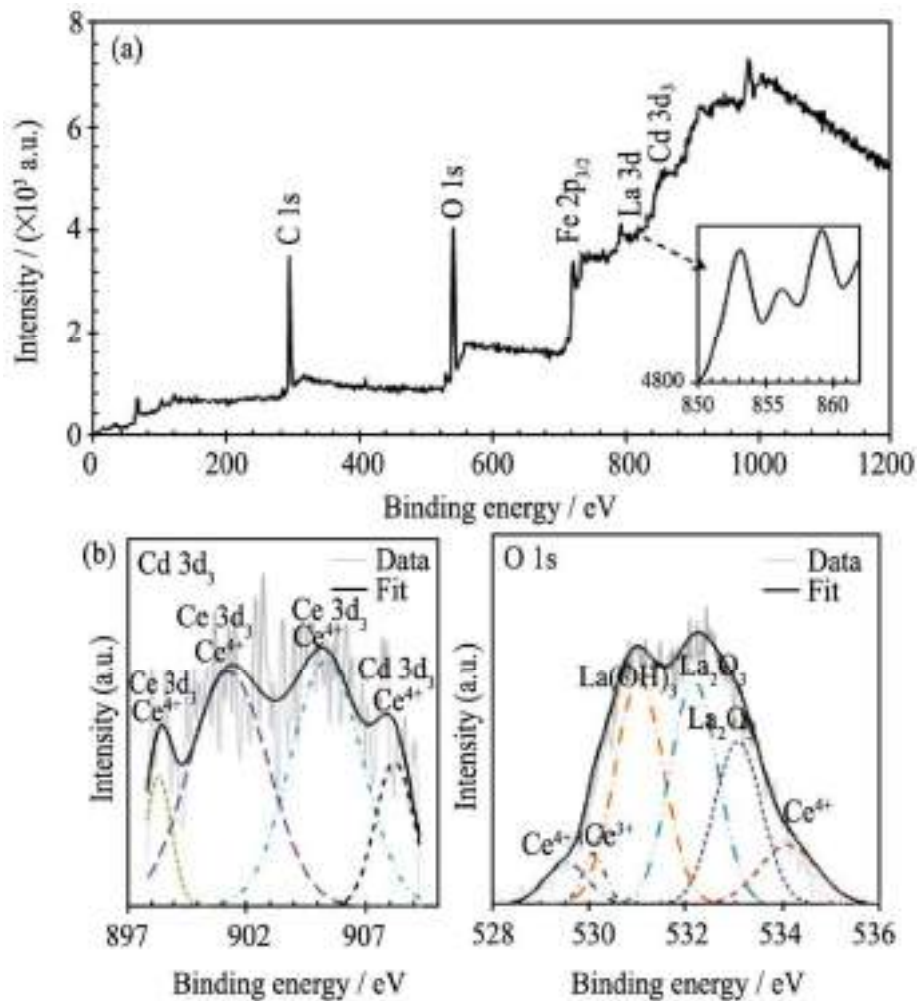


Рисунок 1.6 – Обзорный спектр покрытия, полученного из церийсодержащего раствора, содержащего 0,4 г/л азотнокислого лантана (а) и отдельные спектры $Ce3d_3$ и $O1s$ (б)

В отличие от предыдущих работ [113; 114], авторы [110] считают, что возможна локализация соединений церия как на микроанодных, так и на микрокатодных областях поверхности, но зависит механизм формирования покрытий от количества H_2O_2 и кислорода, аэрированного в растворе пассивации. Авторы ранее выдвигали предположение о формировании преимущественно гидроксида трехвалентного церия и только на катодных участках защелоченной поверхности на начальной стадии обработки. Анодная реакция перекиси водорода протекает с образованием гидроксид-иона OH^- , поэтому у поверхностного слоя значения рН раствора повышаются (поверхность защелачивается) и создаются подходящие условия для осаждения соединений Ce. Избыток кислорода, окисляющего ионы церия на

анодных участках, приводит к преимущественному образованию соединений Ce^{4+} . Эта реакция протекает в случае значительного увеличения значений pH раствора приграничного слоя, которое происходит не на начальных стадиях процесса, а в результате протекания химических реакций в течение некоторого времени. Таким образом, в системе $\text{Ce} + \text{H}_2\text{O}_2$ осаждение гидроксида трехвалентного церия возможно на катодных участках поверхности оцинкованного образца на начальной стадии его обработки, а осаждение соединений четырехвалентного церия на анодных участках при более продолжительной обработке.

По мнению авторов, процесс самозалечивания микродефектов в покрытии обуславливается высоким содержанием соединений Ce^{4+} в пассивной пленке. При возникновении микродефекта и при наличии влаги около катодных участков происходит значительное увеличение pH в результате химической реакции восстановления кислорода, приводящее к превращению мигрирующих соединений Ce^{4+} в устойчивый барьерный слой оксида CeO_2 внутри дефекта.

Предполагается, что превращение $\text{Ce}(\text{OH})_3$ в CeO_2 при продолжительной обработке в растворе и на последующей стадии сушки является основной причиной компактной усадки церийсодержащего покрытия, приводящей к формированию трещин.

Одновременное ведение солей церия и лантана в раствор пассивации приводит к уменьшению размера зерен формирующегося покрытия и, следовательно, к формированию компактных покрытий с меньшей пористостью и без трещин в них (рисунок 1.7). Согласно диаграмме Пурбе, соединения лантана в данных условиях осаждаются преимущественно в виде $\text{La}(\text{OH})_3$, а соединения церия в двух валентных формах: Ce^{3+} и Ce^{4+} . Покрытие, сформированное за первые секунды обработки покрытия в церий-лантансодержащем растворе, преимущественно состоит из $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{OH})_3$, поэтому, по завершению обработки, на поверхности образца формируются покрытия с более низким внутренним напряжением.

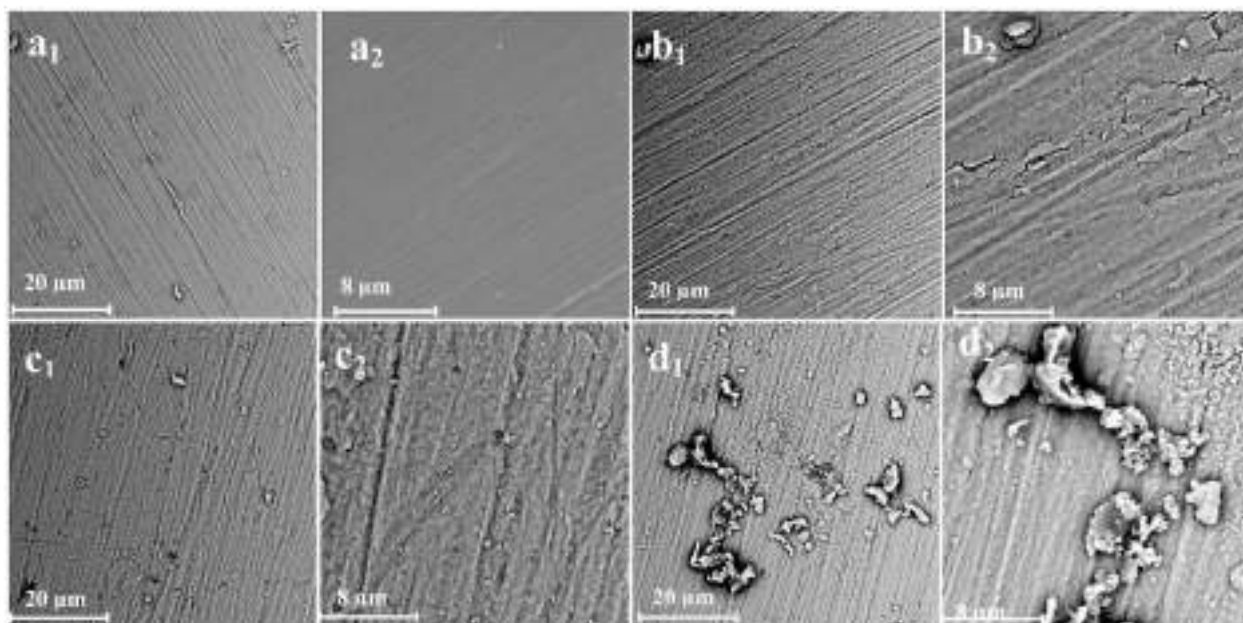


Рисунок 1.7 – Фотографии поверхности образцов с различным увеличением: (a₁, a₂) необработанных цинковых; (b₁, b₂) обработанных в церийсодержащем растворе; (c₁, c₂) обработанных в церий-лантансодержащем растворе; (d₁, d₂) обработанные последовательно в церий- и лантансодержащем растворах

Ц. Линьцзюнь запатентовал [115] пассивирующий раствор для обработки оцинкованных поверхностей на основе соли иттрия: соль иттрия от 0,01 до 0,3 моль/л (нитрат иттрия или ацетат иттрия); окислитель от 30 до 50 г/л (пероксид водорода, нитрат натрия, нитрат калия); комплексообразующий агент 1–10 г/л (лимонная кислота, янтарная кислота или винная кислота); ускоритель от 0,1 до 3 г/л (метаванадат аммония). Параметры процесса: рН от 2,0 до 5,0, температура рабочего раствора 25–45 °С, продолжительность процесса составляет от 20 с до 60 мин, температура сушки 65–75 °С, продолжительность сушки 10–20 мин. Перед началом пассивации цинковую поверхность обезжиривают водным раствором: NaOH (5–10 г/л), Na₃PO₄ (5–15 г/л), Na₂CO₃ (10–15 г/л) и Na₂B₄O₇ (1–10 г/л) промывают дистиллированной водой и активируют в растворе, содержащем кремнефтористую кислоту (1–20 мл/л) и полиоксиэтиленовый эфир жирного спирта АЕО-9 (0,5–2,0 г/л). В камере нейтрального солевого тумана образцы выдержали 70 ч до появления первых продуктов белой коррозии цинка.

Кроме перекиси водорода в качестве окислителя используют перманганат калия. Коррозионные испытания конверсионных защитных покрытий на Zn-Co гальванической основе, осажденных в растворе, содержащем 50 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и 0,1 М KMnO_4 ($\text{pH}=1,63$), авторы [116] утверждают, что первые очаги белой коррозии на поверхности церийсодержащего и хроматного покрытий возникают через 167 и 181 ч соответственно. На основании этих результатов авторы делают вывод о том, что церийсодержащие покрытия по защитной способности и внешнему виду сопоставимы с хроматными и могут являться альтернативой последним (рисунок 1.8).

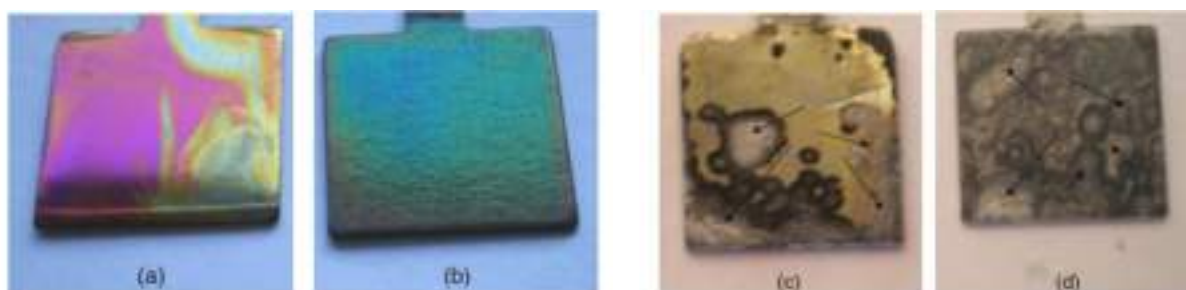


Рисунок 1.8 – Фотографии поверхности образцов с конверсионными покрытиями на Zn-Co основе:

а, с – церийсодержащие Пк; b и d – хроматные Пк;

а, b – до коррозионных испытаний; с, d – после коррозионных испытаний (190 ч)

Авторами [117] исследованы покрытия, сформированные в растворе, содержащем 50 ммоль/л нитрата церия III при 18–25 °С за 3–7 мин, с последующей сушкой при 120 °С. На фотографиях поверхности образца с церийсодержащим покрытием были видны образования белого цвета. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии авторы установил, что покрытие состоит из ZnO и Ce_2O_3 . Измерения электрохимических показателей коррозии позволило сравнить бестоковые потенциалы и токи коррозии цинковых покрытий без защитного финишного слоя и с защитным церийсодержащим слоем. Бестоковый потенциал ($E_{i=0}$) относительно водородного электрода цинкового и церийсодержащего покрытий соответственно -1035мВ и -1000мВ (с.в.э.). Установлено, что наименьшим

значением тока коррозии ($i_{\text{корр}} \sim 24,47 \text{ мкА/см}^2$) обладает церийсодержащее покрытие, сформировавшееся за 7 мин.

Авторы [118] исследовали влияние ионов SO_4^{2-} в церийсодержащем растворе на защитные характеристики получаемых покрытий. Предложенный раствор содержит: 50 ммоль/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 50 ммоль/л сульфата натрия (значение $\text{pH}=3$, температура 25°C). Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана

Концентрация [SO_4^{2-}], ммоль	Продолжительность испытаний в камере соляного тумана, ч			
	4	24	48	72
0	–	–	–	–
5	□	○	–	–
10	□	□	■	■
20	□	□	□	○
50	□	□	□	○

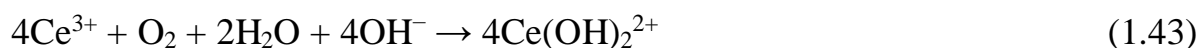
Символы: (% площадь с очагами белой коррозии). $0 \leq \square \leq 5 \leq \circ \leq 20 \leq \blacksquare \leq 50 \leq -$

Введение в церийсодержащий раствор 50 ммоль/л Na_2SO_4 смещает бестоковый потенциал покрытия в 3,5 % NaCl в положительную сторону относительно потенциала церийсодержащего и цинкового покрытий. Электронные фотографии поверхности показали, что на всей поверхности покрытия равномерно распределены сферические зерна. В покрытиях сформированных из церийсодержащего раствора без добавления сульфат ионов, размер зерен составлял 100–150 нм, в покрытиях из раствора с добавкой SO_4^{2-} 30–80 нм.

Джонсон и др. в [119] сообщают о зависимости между микроструктурой и защитной способностью церийсодержащих конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах. Авторы считают, что повышение ЗС с введением в раствор иона SO_4^{2-} , возможно, связано с образованием более плотного мелкозернистого покрытия.

Авторами [120] изучен механизм формирования редкоземельных конверсионных покрытий на цинковой основе. Для проведения исследований готовили растворы, содержащие в качестве окислителя перекись водорода (H_2O_2) и в качестве слоеобразующих – ионы церия, которые вводились в раствор в виде азотнокислой соли $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Исследования методами XPS и XRD рентгеновской дифракции показали, что церийсодержащая конверсионная пленка состоит в основном из ZnO , CeO_2 , Ce_2O_3 , $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

В [121] исследован следующий раствор для получения церийсодержащих покрытий: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,4 моль/л; H_2O_2 (30 %), 25–35 мл/л; таннин 4 г/л; pH 2,5–3, температура 50–60 °С. По мнению авторов, при погружении оцинкованной стали в данный раствор протекают следующие реакции:



Как видно из реакций, часть церия III пероксидом водорода окисляется до церия IV, и какая-то часть Ce^{3+} реагирует с кислородом с образованием $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. Наряду с этим происходит растворение цинковой основы и протекают следующие реакции:



При последующей сушке происходит обезвоживание осадившихся покрытий по реакциям:



В результате покрытие состоит из оксидов Ce_2O_3 , CeO_2 и ZnO .

Вышеописанный раствор [121] отличается от подобных наличием в его составе танина. Приведенные в таблице 1.12 данные свидетельствуют, что

покрытия, полученные в церий-таннинсодержащем растворе, обладают более высокой защитной способностью, чем при пассивации в растворах, содержащих только церий или только таннин [121].

Таблица 1.12 – Характеристики защитных покрытий

Раствор для пассивации цинка	Время до изменения цвета капли, с	Скорость коррозии, г/м ²	$E_{\text{корр}}$ (с.к.э.), В	$i_{\text{корр}}$, (10 ⁻⁵ А·см ⁻²)
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	52.75	0,1240	-1,34	8,52
Таннин + HNO_3	42.37	0,1337	-1,31	10,40
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{таннин}$	67.32	0,0694	-1,33	2,16

В работе [122] авторы Сонг и Мансфелд сравнивают два раствора для получения церийсодержащих защитных покрытий на гальваническом цинке:

1. 10 ммоль/л нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, продолжительность 30 мин, температура 20–25 °С;
2. 20 ммоль/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л H_2O_2 , 30 г/л коллоидный кремнезем, 30 г/л силан (глицидоксипропилтриметоксисилан), температура сушки 120 °С, продолжительность 1 мин.

В результате электрохимических исследований были получены значения бестокового потенциала $E_{\text{ст}}$ гальванического непассивированного цинка и цинка с церийсодержащим защитным покрытием, сформированным в растворах 1 и 2, в 0,5н растворе NaCl. Значение $E_{\text{ст}}$ цинка с церийсодержащим покрытием выше значения потенциала непассивированного цинка примерно на 40 мВ, что свидетельствует о большей коррозионной стойкости первого.

Проведены испытания в среде нейтрального соляного тумана по международному стандарту ASTM B117. Поверхность непассивированного гальванического цинка толщиной 3–4 мкм на стальной подложке полностью покрывалась продуктами коррозии через 5 ч испытаний. На поверхности оцинкованного образца, пассивированного в растворе 1, появились продукты коррозии цинка через 24 ч испытаний, а на поверхности цинка,

пассивированного в растворе 2 очагов белой коррозии не выявлено за 72 ч испытаний, что удовлетворяет требованиям стандарта.

Для повышения коррозионной стойкости стали, цинка, алюминия и меди в работах [123–132] предлагается производить дополнительную обработку поверхности вышеперечисленных металлов в силансодержащих растворах. Формирующееся пленочное покрытие образует дополнительный барьерный слой, однако коррозионная среда проникает к поверхности металла основы через микротрещины и дефекты в покрытии, что приводит к началу развития процесса коррозии [130]. С целью улучшения защитных свойств пассивной пленки авторы вводили в силансодержащий раствор небольшое количество нитрата церия III. Это позволяло получать на цинке надежные защитные покрытия, обладающие способностью к саморегенерации.

В работе [130] описаны исследования покрытий на гальваническом цинке, сформированных в растворе на основе бис-[3-(триэтоксисилил)пропил] тетрасульфида (BTESPT) 4,4 об. %, метанола 90,5 об. %, 5,5 об. % водного раствора нитрата церия (1 ммоль/л). Продолжительность процесса 10 с, температура сушки 120 °С, продолжительность сушки 40 мин.

В патенте [131] в качестве альтернативы хромсодержащим растворам предлагают раствор для пассивации цинковых покрытий, содержащий следующие компоненты: нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 20 г/л, лимонная кислота 10 г/л, перекись водорода H_2O_2 10 мл/л, $\text{pH}=1.9$.

После циклических коррозионных испытаний в среде нейтрального соляного тумана площадь поверхности с очагами белой коррозии на оцинкованных образцах без конверсионного покрытия, с церийсодержащим и хроматным покрытиями составила 98, 7 и 0 % соответственно. Авторы рекомендуют разработанную технологию для замены процесса хроматирования цинка.

Авторы из Китая запатентовали [132] одновременное введение в раствор пассивации солей церия и лантана при следующем содержании компонентов: нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 15–25 г/л, нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0,5–3 г/л, перекись

водорода H_2O_2 20–40 мл/л, борная кислота 0,5-4 г/л, $\text{pH}=1,6\text{--}1,8$, продолжительность пассивации – 1 мин, температура сушки 60 °С.

Полученные покрытия обладают хорошей прочностью сцепления с ЛКП, кромка поперечных насечек гладкая, отслоений покрытия не наблюдается. Очаги белой коррозии покрытий проявляются после 68 ч коррозионных испытаний в камере нейтрального соляного тумана.

Для большей сопротивляемости коррозии в рабочие растворы вводят добавки, так, например, лимонная кислота может образовывать устойчивые хелаты с ионами редкоземельных элементов. После добавления её к пассивующему раствору на оцинкованной поверхности образуется адсорбционная пленка и вместе с гидроксидом редкоземельного металла формируется конверсионная пленка. pH пассивирующего раствора ниже, чем у обычного пассивующего раствора на основе солей редкоземельных элементов, поэтому скорость образования конверсионной пленки очень высока. Так, толщина образца, обработанного за 1 мин, составляет 250 нм, а раствор, содержащий только ионы РЗМ, позволяет получить покрытия толщиной 60-100 нм за 5 мин обработки [128]. В данном патенте [128] было предложено несколько вариантов получения защитных покрытий из растворов на основе солей редкоземельных элементов и лимонной кислоты (таблица 1.13).

Таблица 1.13 – Составы и параметры рабочих растворов

	Раствор 1	Раствор 2	Раствор 3	Раствор 4
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$, г/л	20	5	30	-
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, г/л	-	-	-	20
Лимонная кислота, г/л	10	5	20	10
H_2O_2 , мл/л	-	5	30	10
Температура раствора, °С	70	30	50	30
Время нанесения покрытия	30 мин	10 с	10 мин	10 с
pH	-	2,2	1,8	1,9

Коррозионная стойкость данных конверсионных пленок высока и сравнима с коррозионной стойкостью хроматно-пассивирующей пленки. Внешний вид изделий зависел от соли входящей в раствор пассивации. Соли

лантана позволяли получить образцы серо-белого цвета, покрытия на основе солей церия обладали широким спектром цветов.

В работе [129] авторы исследовали коррозионную стойкость стали обработанной фитиновой кислотой с последующей обработкой в растворе солей редкоземельных элементов (нитрата церия, нитрата иттрия, нитрата лантана, нитрата тория). Образцы погружали в раствор фитиновой кислоты (20 г/л) при температуре 60 °С на 20 мин. Наилучший антикоррозионный эффект наблюдался при синергии фитиновой кислоты с солью церия, концентрацией 20 г/л. После образцы сушили в печи при температуре 60 °С в течении 2 ч. Были рассмотрены морфология пассивированной поверхности с помощью электронного микроскопа (SEM), а также элементный состав (метод РСМА) покрытия, сформированного по предложенной двухстадийной технологии пассивации. На рисунке 1.17 видно, что на поверхности стали имелись небольшие углубления, после её обработки фитиновой кислотой на поверхности наблюдались микротрещины, а очевидные трещины были обнаружены после обработки в растворе нитрата церия. Объяснением появления трещин является то, что фитиновая кислота хелатируется с ионами металлов и приводит к образованию водорода в катодной части. А в процессе сушки внутреннее напряжение покрытия ускоряет образование трещин, что в свою очередь ухудшает защитный эффект.

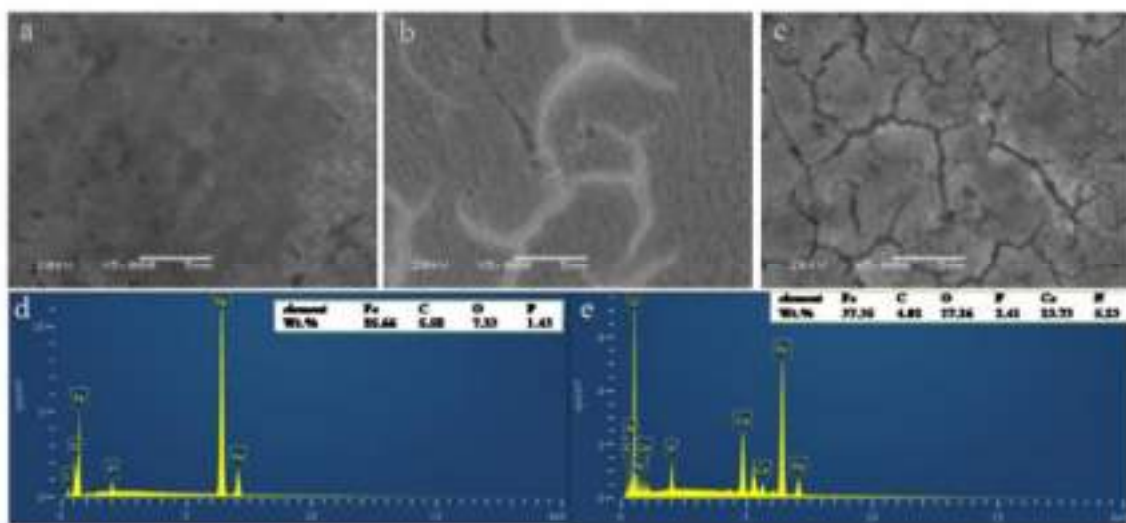


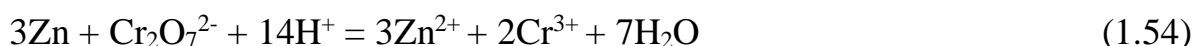
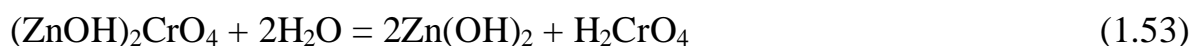
Рисунок 1.9 – SEM-фотографии поверхности образцов и результаты РСМА:
 а) сталь; б, d) покрытие, сформированное в растворе фитиновой кислотой;
 с, е) покрытие после обработки в растворе нитрата церия.

1.3. Самозалечивание пассивирующих покрытий

Известно, что конверсионные покрытия обладают внутренними напряжениями и подвержены внешним воздействиям, которые нарушают их целостность и барьерные защитные свойства. Эти факторы могут привести к образованию дефектов покрытия на микроуровне, которые ухудшают защиту подложки от коррозии. Самовосстановление – перспективное решение этой проблемы.

Наиболее распространенными на данный момент являются растворы пассивации на основе соединений Cr^{6+} , применяемые для цинковых и кадмиевых гальванических покрытий, горячеоцинкованной стали, алюминия, а также медных и серебряных сплавов. Присутствие Cr(VI) обеспечивает механизм самозалечивания за счет восстановления до Cr(III) во время окислительного воздействия [133]. Это возможно за счет способности хромат-ионов мигрировать во влажной среде к царапинам или дефектам из областей вблизи них и восстанавливаться на участках микрокатодов с образованием нерастворимых соединений трехвалентного хрома, образуя новый защитный слой. После нагрева при температуре выше 100°C способность к самовосстановлению хроматных пленок исчезает [134].

Известно, что самозалечивание конверсионных хроматных покрытий происходит благодаря следующим реакциям:



Однако несмотря на тот факт, что хроматные покрытия из-за своих преимуществ всегда широко применялись для придания поверхности антикоррозионных свойств, недавние законодательные постановления ограничили их использование. Поэтому существует и постоянно растет интерес

к разработке новых эффективных конверсионных покрытий, не содержащих Cr(VI). В литературе имеется много статей, посвященных конверсионным покрытиям на основе Cr(III) для цинка [135], но у них отсутствует способность к самовосстановлению.

На данный момент в научном сообществе активно ведутся разработки экологически безопасных, не содержащих соединений Cr(III) и тем более Cr(VI) растворов для обработки цинковых, алюминиевых, магниевых поверхностей, которые будут демонстрировать аналогичные защитные характеристики и свойство самозалечивания для увеличения срока службы изделий.

Ученные из Японского частного университета Кейо в своей работе [136] сделали вывод о высокой защитной способности двухслойного неорганического покрытия на поверхности цинка (99,99%) и наличии самозалечивающих свойств по результатам поляризационных измерений, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и линейного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с электронным зондом.

Первый тонкий слой гидратированного оксида церия (III) получали после обработки цинкового образца в течение 30 мин в $1 \cdot 10^{-3}$ М водном растворе нитрата церия при температуре раствора 30 °С. После первой стадии химической обработки образец извлекали из раствора, промывали водой и высушивали струей тёплого воздуха. Второй слой получали распылением на поверхность образца с церийсодержащим покрытием раствора, содержащего фосфат натрия и нитрат цинка, после чего образец высушивали при температуре 90 °С в течение 23 ч. Среднее значение толщины второго слоя составляло 0,6 мкм. Перед коррозионными испытаниями в аэрированном кислороде 0,5 М растворе хлорида натрия (температура раствора 30 °С) на поверхность образца ножом наносили царапину [137].

Свежесформованное покрытие на цинке состояло из трёх слоев. Тонкий слой из оксида церия (III) был расположен у границы раздела цинк/покрытие, промежуточный слой состоял из фосфата цинка, а внешний слой плёнки состоял из смеси фосфата и нитрата натрия, образующихся в результате химической

реакции. Внешний вид покрытия на СЭМ-фотографиях сохранялся постоянным в течение 160 ч испытаний. Первое коррозионное разрушение появилось в царапине в промежутке от 160 до 240 ч коррозионного испытания.

Результаты линейного рентгеноструктурного микроанализа по линии перпендикулярной царапине на фотографии (рисунок 1.10) перед началом испытаний в растворе показали увеличение интенсивности рентгеновского излучения цинка и отсутствие излучения фосфора и церия, что свидетельствует об отсутствии ингибиторов в покрытии на поверхности царапины.

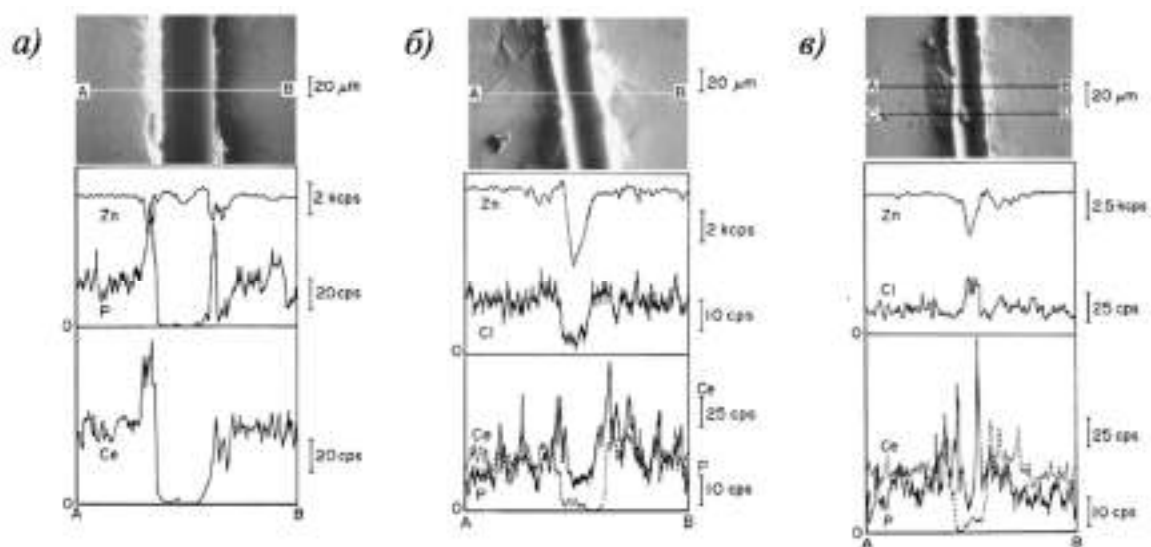


Рисунок 1.10 – СЭМ-фотографии поверхности образца с покрытием на участке с царапиной до и после испытаний в 0,5 М растворе хлорида натрия и результаты РСМА интенсивности Zn, P и Ce по линии A и B на фотографии. Продолжительность коррозионных испытаний: а) 0 ч б) 24 ч в) 240 ч

На начальной стадии испытаний в царапине образуется тонкий слой фосфата цинка в результате миграции PO_4^{3-} к открытым участкам цинка из покрытия на поверхности. Через 24 ч испытаний на поверхности царапины образовался барьерный слой, состоящий из смеси фосфата, гидроксида и оксида цинка. Через 240 ч испытания интенсивность рентгеновского излучения фосфора продолжала увеличиваться, что указывает на продолжающийся рост толщины

слоя фосфата цинка. Кроме того, зарегистрировано накопление хлорид-ионов в царапине, наличие которых приводит к коррозии цинка.

По мнению авторов небольшое количество ионов церия (III) мигрировало из внутреннего оксидного Ce_2O_3 слоя покрытия к краям царапины, в результате чего образовалась защитная пленка фосфата и оксида церия (III).

Используя те же методики исследования, авторы вышеописанной статьи изучили защитные характеристики и способность к самозалечиванию покрытий из органосиланового полимера, содержащего силикат натрия и нитрат церия на поверхности цинка [138]. Покрытие органосилановым полимером на поверхности цинка выполняет барьерную функцию, а ионы церия ингибируют процесс коррозии цинка. Защитное покрытие, сформированное в растворе, содержащем $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и 1,2-бис(триэтоксисилил)этан с силановым связующим, обладает способностью к самозалечиванию. Такой вывод авторы сделали по СЭМ-фотографиям и результатам РСМА по линии, перпендикулярной царапине, полученным через 4 и 72 ч испытания образца с царапиной в 0,5 М растворе хлорида натрия. Через 72 ч испытания исследователи не обнаружили очагов локальной коррозии внутри царапины. Образовавшееся защитное покрытие состояло из $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnSi_2O_5 и солей и/или комплексных соединений $\text{Ce}^{3+} - \text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, которые мигрировали из покрытия в царапину.

Результаты рентгеноструктурного микроанализа по линии перпендикулярной царапине на фотографии (рисунок 1.11) показали увеличение интенсивности Si во время испытания, что указывает на протекание процесса миграции $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ из покрытия на цинковую поверхность (вглубь дефекта). Таким образом авторы сделали вывод о том, что самозалечивание органосиланового покрытия осуществляется в основном ионами $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Концентрация церия в покрытии очень мала и составляет менее $3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ [139], а значит и скорость образования соединения $\text{Ce}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ низкая. По изменению спектра рентгеновского излучения Ce (рисунок 1.11) авторы показали, что образование $\text{Ce}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3$ происходит по краям царапины, а не в центре нее и начинается только через 24 ч испытаний.

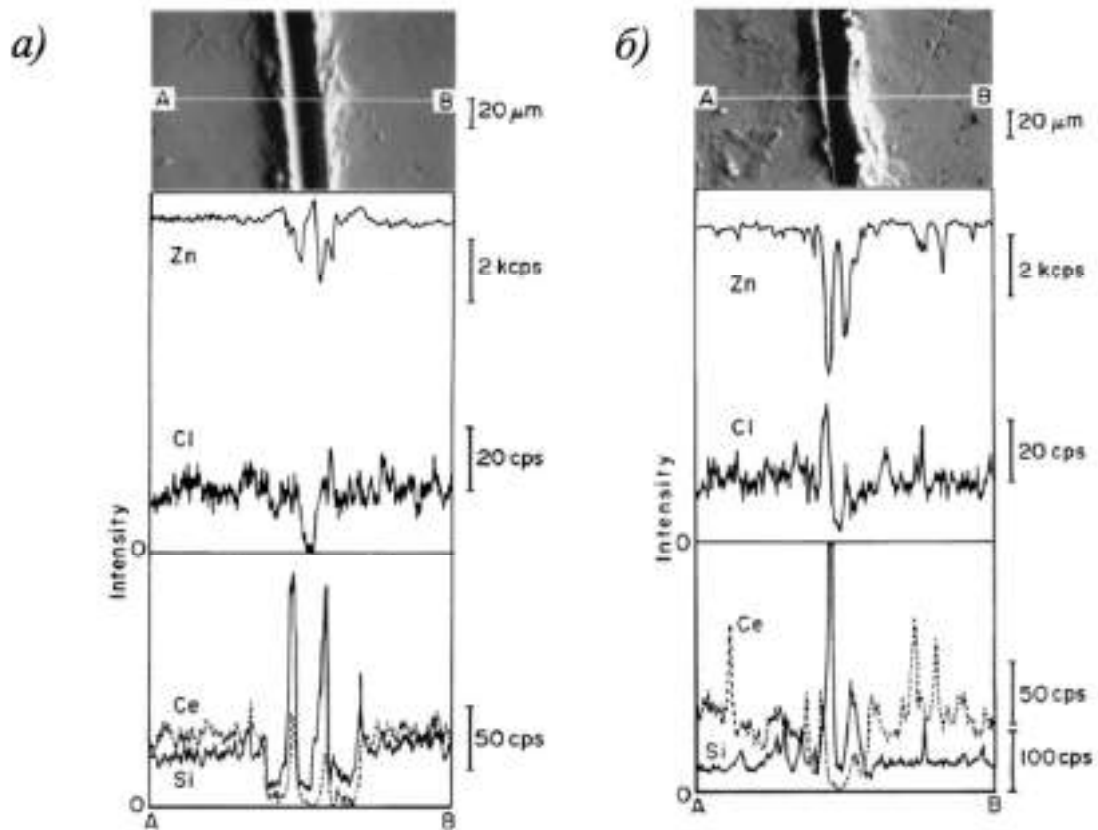


Рисунок 1.11 – СЭМ-фотографии поверхности образца с покрытием на участке с царапиной до и после испытаний в 0,5 М растворе хлорида натрия и результаты РСМА интенсивности пиков Zn, Cl, Si и Ce между точками А и В на фотографии: *а)* после 4 ч коррозионных испытаний; *б)* после 72 ч коррозионных испытаний

Конверсионные покрытия, сформированные в растворах ванадата [140], привлекли большое внимание из-за способности к самозалечиванию аналогично хроматным. Хэмди и др. сообщили, что пленка, образовавшаяся в результате обработки раствором, содержащим соль ванадия с концентрацией 50 г/л на магниевом сплаве AZ31HP (аналог в РФ – МЛЗ), обладает свойствами самозалечивания за счет образования новых соединений ванадия, преимущественно оксидов.

В частности, композиционные конверсионные покрытия Ca-P-V, полученные на магниевом сплаве AZ91D (аналог в РФ – МЛ5) обработкой в растворе, содержащем дигидрофосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), нитрат кальция

($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и метаванадат натрия (NaVO_3), обладают способностью к самовосстановлению благодаря присутствию ванадия [141]. Для подтверждения свойства самовосстановления на поверхность образцов с покрытием скальпелем наносили царапину и погружали исследуемый образец в 3,5 мас. % раствор NaCl . Морфологию поверхности и состав покрытия в царапине до и после погружения на 24 и 72 ч наблюдали с помощью фотографий, полученных на СЭМ и методом РСМА. После погружения в раствор NaCl на 1 сутки в глубине царапины появляются новообразованные осадки (рисунок 1.12, б), а с увеличением времени выдержки они увеличиваются и постепенно заполняют всю царапину сферическими частицами (рисунок 1.12, в), предотвращает дальнейший контакт с коррозионной средой.

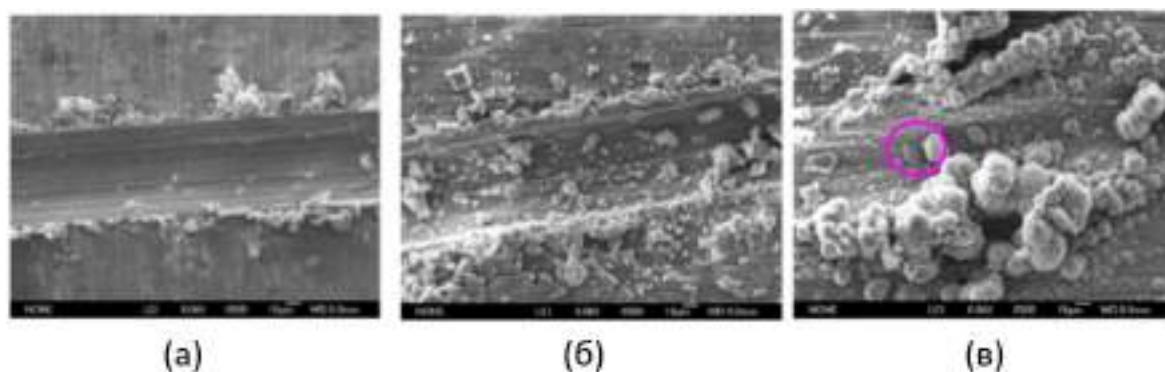


Рисунок 1.12 – Фотографии царапин на цинке с покрытием Ca-P-V после выдержки в 3,5% NaCl в течение: (а) 0 ч; (б) 24 ч; (в) 72 ч [141]

Для изучения механизма самовосстановления покрытия Ca-P-V был проведен анализ РСМА покрытия на царапине до погружения образца в 3,5 мас. % раствор NaCl в основном состоит из Mg, Al и Zn (рисунок 1.13, а), которое имеет тот же состав, что и защищаемый сплав AZ91D. После погружения в 3,5 мас. % раствор NaCl на 48 ч новообразованные соединения содержат элементы Ca, P, O и V, за исключением элементов подложки (рисунок 1.13, б), что интерпретируется авторами, как образование фосфата кальция и/или гидрофосфата, фосфата магния и оксидов и/или гидроксидов ванадия. Авторы статьи не предоставили результатов РСМА анализа для образца сплава AZ91D (аналог в РФ – МЛ5) без конверсионного покрытия после выдержки образцов в

растворе хлорида натрия, что не дает полной ясности о том, какие продукты коррозии должны образовываться в покрытии в случае отсутствия самозалечивания. Кроме того, внутри свежей царапины не обнаружены остатки конверсионного покрытия, даже в следовых количествах.

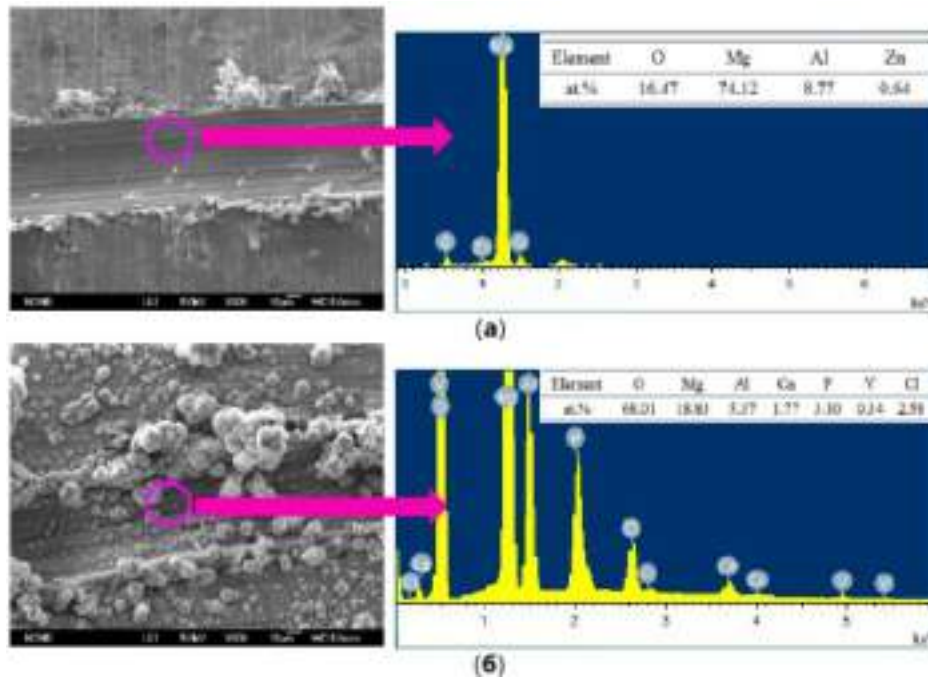


Рисунок 1.13 – Фотографии царапин на пассивированной в церийсодержащем растворе [141] цинковой поверхности и результаты РСМА в царапине до и после коррозионных испытаний в 3,5 мас. % растворе NaCl: а) 0 ч; б) 48 ч

Авторы [142, 143] предположили, что ионы способны мигрировать в пассивной пленке и вторично пассивировать поверхность металла. В работе [142] методом электроимпедансной спектроскопии оценивалось самовосстановление в 3,5% NaCl конверсионного покрытия Ce-V на магниевом сплаве AZ31 (аналог в РФ – МЛЗ), сформированного в растворе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (9,21 мМ), NaVO_3 (19,7 мМ) с pH ~ 2,5.

Способность конверсионного покрытия к самовосстановлению исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) после коррозионных испытаний в 3,5% растворе NaCl при комнатной температуре. После 4 ч коррозионных испытаний на поверхности сплава без покрытия поверхность царапины и образца в целом были покрыты продуктами коррозии.

На образце с конверсионным покрытием коррозии не наблюдалось. Покрытие было равномерное с желтым металлическим блеском. При увеличении продолжительности выдержки цвет покрытия постепенно тускнел с течением времени, но царапина практически не подвергалась коррозии (рисунок 1.14).



Рисунок 1.14 – Фотографии образцов с царапинами на магниевом сплаве AZ31 без пассивирующего покрытия (а) и с покрытием (b, c) после испытаний в 3,5% растворе NaCl в течение: а, b – 4 ч; c – 48 ч [142]

По результатам РСМА покрытия в царапине на образце непассивированного сплава AZ31 установлено, что после выдержки в 3,5 мас. % растворе NaCl в течение 4 ч оно содержит соединения Mg, Al, O, Na, Zn и Cl (рисунок 1.15).

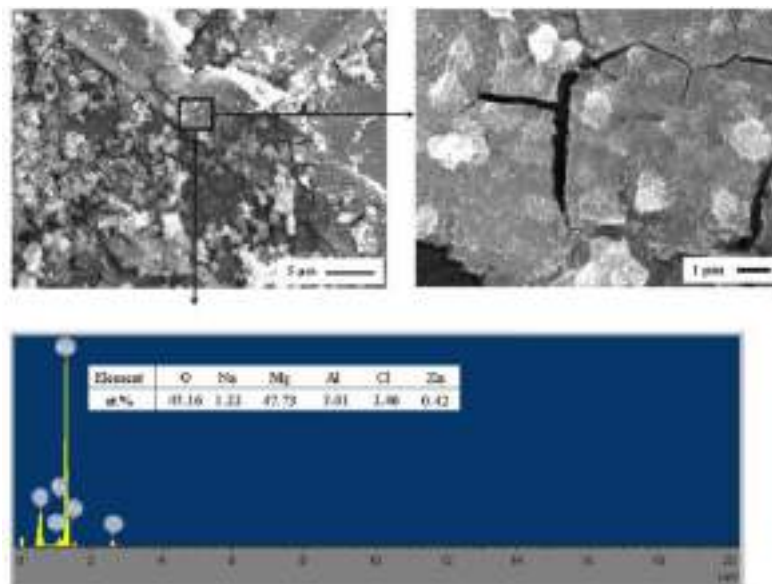


Рисунок 1.15 – Фотографии царапин непассивированной поверхности сплава AZ31 после коррозионных испытаний в 3,5 масс. % растворе NaCl в течение 4 ч и результаты РСМА покрытия в царапине

Для сравнения, авторы представили результаты РСМА покрытия в царапине на поверхности пассивированного в Се-V растворе сплава AZ31, где были обнаружены элементы Mg, Al, V и O (рисунок 1.16a). После 72 ч погружения в царапине отмечено образование нового рыхлого слоя, при этом явно возросло содержание ванадия (рисунок 1.16b). Этот факт авторы интерпретируют следующим образом: ионы ванадия высвободились из конверсионного покрытия и мигрировали к дефекту, где образовали новое покрытие, защищающее основу от коррозии.

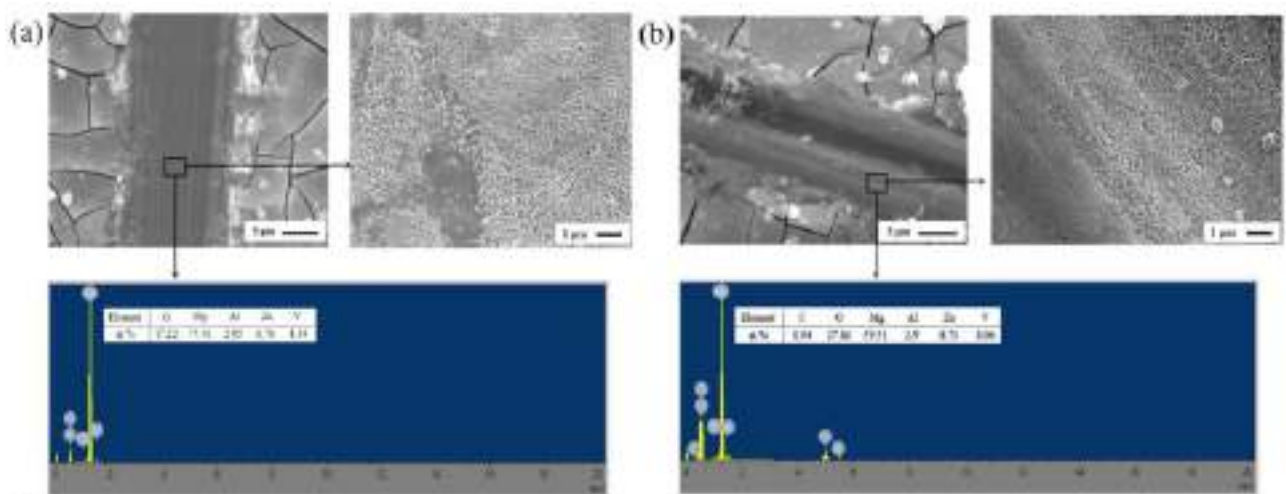


Рисунок 1.16 – Фотографии царапин на пассивированной в Се-V растворе поверхности сплава AZ31 с результатами РСМА после коррозионных испытаний в 3,5 масс. % растворе NaCl в течение: (a) 4 ч; (b) 72 ч

Среди ингибиторов коррозии цинка соли редкоземельных элементов были признаны как экологически безопасные, о чем ранее сообщалось в [144-146]. Эффективность соединений редкоземельных элементов, особенно Се и La, в качестве конверсионных покрытий была тщательно исследована [147-151].

В научно-технической литературе [152-162] представлены примеры самозалечивания церийсодержащих покрытий, сформированных из различных композиций на поверхности алюминиевых сплавов.

Например, в работе [162] авторы формировали композитное церийсодержащее конверсионное покрытие с добавлением золя диоксида титана TiO_2 на поверхности алюминиевого сплава 211Z (Al-Cu-Mn) методом окунания.

Методом сканирующей электронной микроскопии авторы изучали поверхность образцов из сплава 211Z, пассивированных в предложенном растворе с предварительно нанесенной царапиной шириной 20-40 мкм после погружения в 3,5 % NaCl на 0, 5, 10, 30 и 60 дней. На рисунке 1.17 представлены фотографии поверхности образцов до и после коррозионных испытаний в растворе NaCl. С увеличением продолжительности в царапине непрерывно образуются новые вещества, а глубина царапины уменьшается. Прямоугольная область в центре царапины (Спектр 1 на рисунок 1.17 (a) и Спектр 2 на рисунок 1.17 (b)) была выбрана для оценки элементного состава после различной продолжительности коррозионных испытаний.

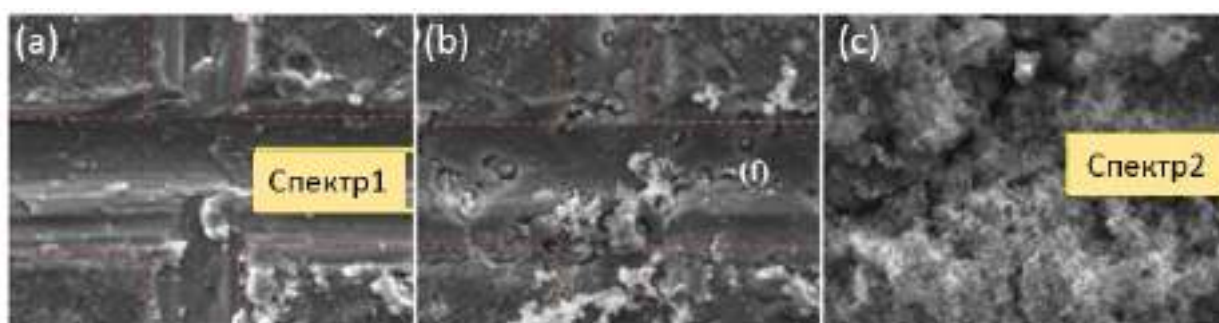


Рисунок 1.17 – Фотографии поверхности царапин на пассивированном в Се-Ti-содержащем растворе образце после погружения в 3,5 % NaCl в течение:

(a) – 0 дней; (b) – 30 дней; (c) – 60 дней [162]

По мнению авторов, перед погружением в раствор NaCl царапина была достаточно глубокой, композиционное покрытие было полностью удалено, вследствие чего в царапине обнаружены только элементы из сплава Al, Cu и Mn (рисунок 1.18a). На рисунке 1.18b представлены спектры покрытия в царапинах после коррозионных испытаний продолжительностью 0 и 60 дней. В области спектра 2 обнаружены элементы подложки и Се, что косвенно доказывает способность покрытия к самовосстановлению. Под действием ионов хлора церийсодержащее конверсионное покрытие может обеспечивать защиту алюминиевой подложки за счет восстановления ионов Ce^{4+} в покрытие до Ce^{3+} , которые по мнению авторов, могут перемещаться из глубины покрытия к

дефекту с образованием слоя Ce-Al-O. Авторы не предоставили информацию о толщине конверсионного покрытия. Если толщина защитной пленки намного меньше глубины царапины, то процесс повторной пассивации не может привести к заметному заполнению ее вновь образовавшейся пленкой.

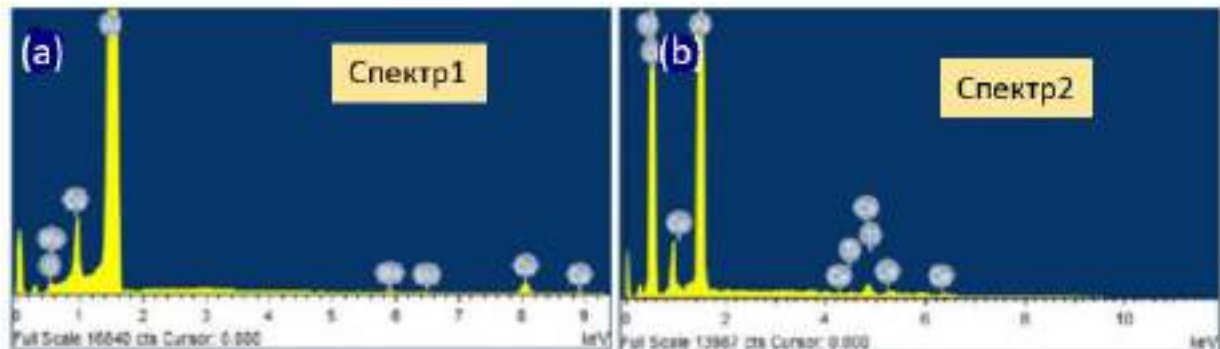


Рисунок 1.18 – Спектры покрытия внутри царапин на пассивированном в Ce-Ti-содержащем растворе образце после погружения в 3,5 % NaCl в течение:

(a) – 0 дней; (b) – 60 дней [162]

В исследовании [164] было разработано конверсионное покрытие (Ce/Mn), которое формировали в растворе содержащем 0,1М KMnO_4 и 0,02 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ на сплаве Mg-Nb-Gd-Zn (марка EV31), широко используемом в аэрокосмической промышленности. По результатам электрохимического и микроструктурного анализов было продемонстрировано, что данное конверсионное покрытие обладает способностью к самовосстановлению за счет присутствия ионов четырехвалентного церия. Способность к самовосстановлению конверсионного покрытия на магниевом сплаве EV31 (Nd 2,86%, Gd 1,62%, Zn 0,21%) исследовали визуально: на рисунке 1.19 представлены фотографии поверхности образцов с царапинами после испытаний в соляном тумане. После 48 ч выдержки в растворе NaCl на поверхности конверсионного покрытия, не содержащего соединений Ce, наблюдаются обильные очаги коррозии, царапина также заполнена продуктами коррозии. Напротив, в царапине на образце, обработанном в церийсодержащем растворе, следы коррозии не наблюдаются.

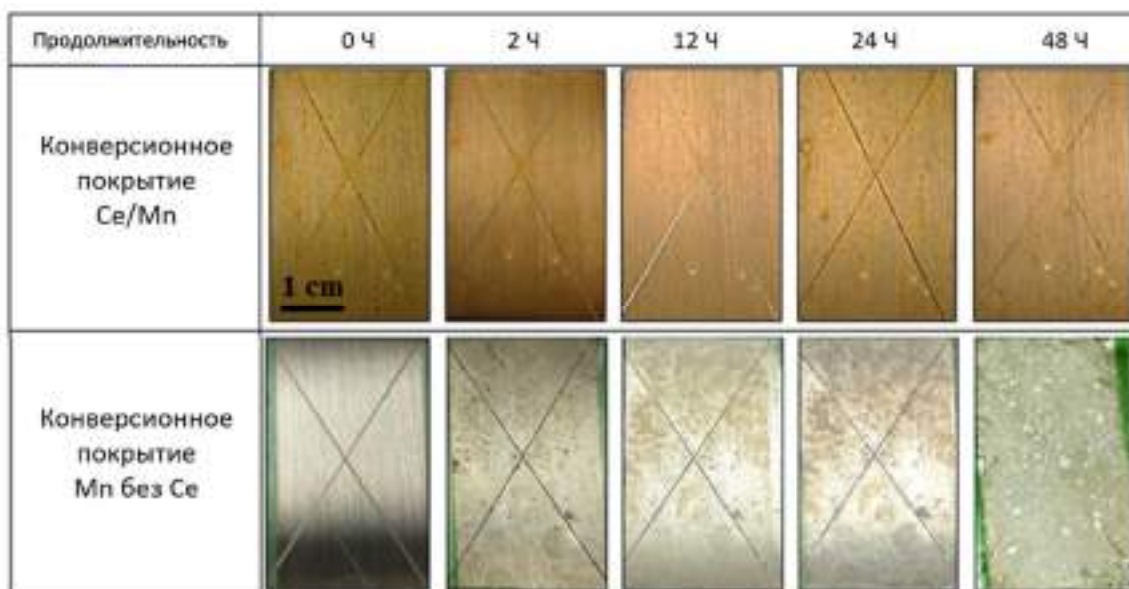


Рисунок 1.19 – Фотографии образцов сплава EV31 с конверсионными покрытиями после коррозионных испытаний в соляном тумане

На рисунке 1.20 представлены фотографии поверхности образца из сплава EV31 с царапинами, без пассивирующего покрытия (рисунок 1.20а – d) и с Ce-Mnсодержащим покрытием (рисунок 1.20а – g-h) после 24 ч воздействия соляного тумана. Видно, что при отсутствии в конверсионном покрытии соединений церия поверхность образца подвергалась сильной коррозии как в области царапины, так и вблизи нее. Внешний вид и геометрические размеры царапины на образце, обработанном в церийсодержащем растворе в течение 30 с, практически не изменились после коррозионных испытаний, что подтверждает эффективную роль ионов церия в качестве активного заживляющего компонента в антикоррозионных покрытиях.

Самовосстанавливающие свойства Ce/Mn конверсионного покрытия были дополнительно исследованы методом электронно-зондового микроанализа. На рисунке 1.21 показаны результаты линейного сканирования элементов по линии перпендикулярной царапине на образце, обработанном в церийсодержащем растворе в течение 30 с после коррозионных испытаний продолжительностью 0, 6, 12 и 24 ч в нейтральном соляном тумане. Сигнал Ce отсутствовал в царапине до начала испытаний, но был обнаружен после воздействия агрессивной среды (рисунок 1.21b).

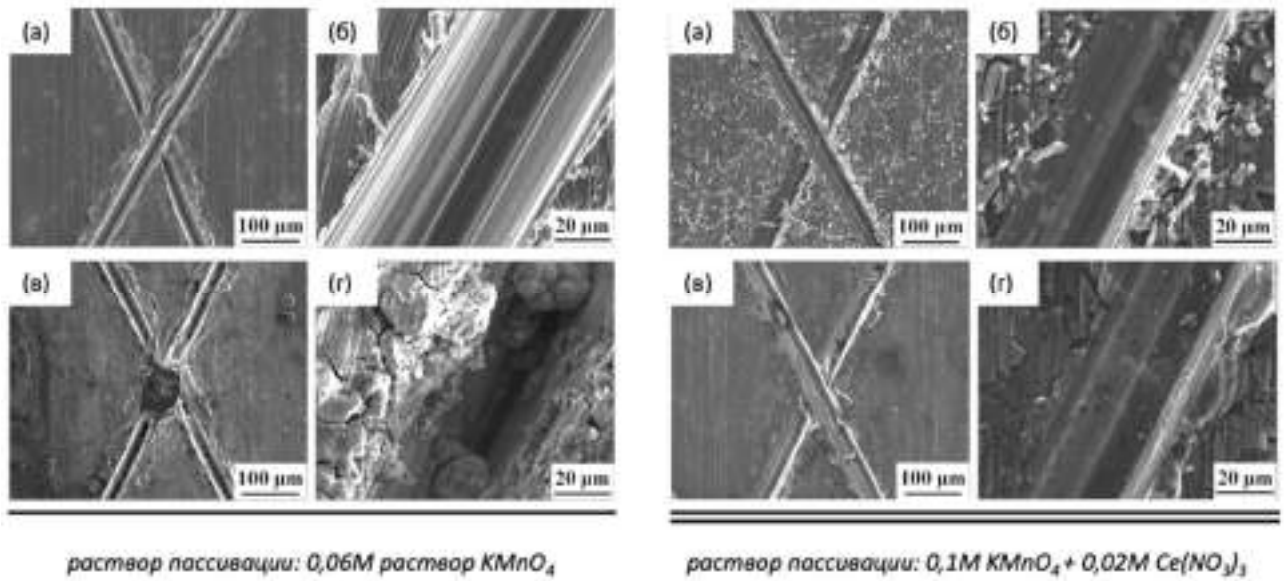


Рисунок 1.20 – Фотографии образцов с покрытиями, сформированными в марганцовокислых растворах пассивации без добавления нитрата церия и с добавлением его после выдержки в 3,5 % растворе NaCl в течение:

(а), (б) – 0 ч, (в), (г) – 24 ч

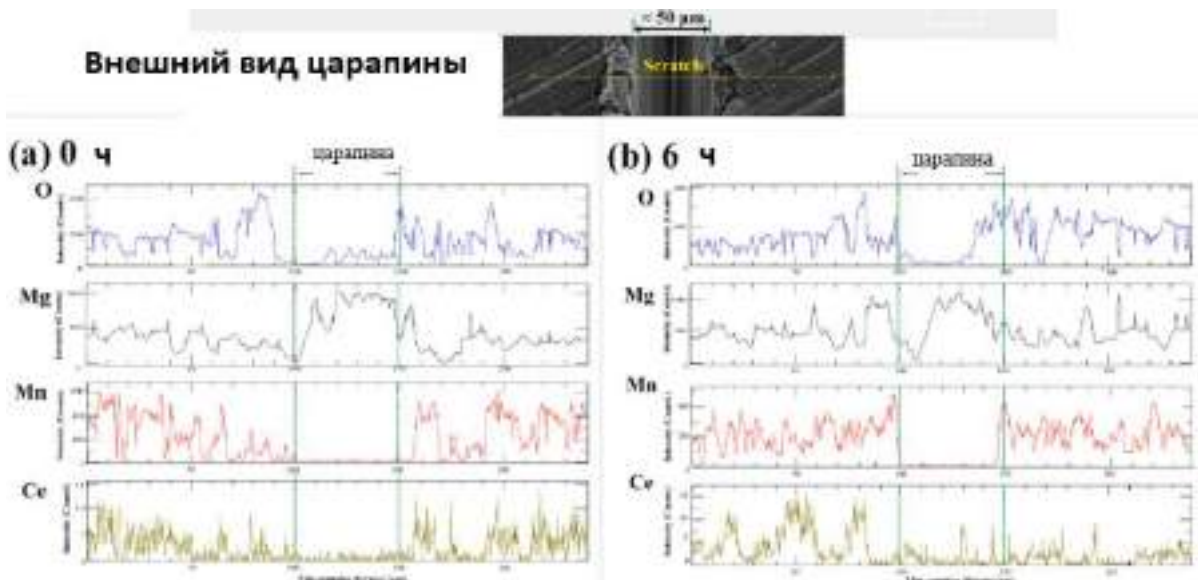


Рисунок 1.21 – Индивидуальные спектры компонентов конверсионного покрытия по результатам сканирования вдоль линии, перпендикулярной царапине.

(а) – без выдержки в 3,5 % растворе NaCl

(б) – 6 ч выдержки в 3,5 % растворе NaCl

В статье [163] описан процесс нанесения на поверхность углеродистой стали фосфатно-молибдатных конверсионных покрытий Fe/P-Mo, с последующей обработкой в церийсодержащих растворах двух типов: 0,05 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и 0,05 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 0,025$ М Na_2SO_4 . Для создания искусственного дефекта и оценки способности исследуемых покрытий к самовосстановлению на образцы острой металлической иглой наносили глубокие царапины (ширина около 30 мкм), проникающие до стальной поверхности. Образцы с царапиной погружали в 0,5 М NaCl на 4 ч, после чего проводили их фотографирование на СЭМ. Даже после одного ч выдержки в царапине на образце, не подвергшемся обработке в Се-содержащих растворах, было обнаружено обильное присутствие продуктов коррозии стали (рисунок 1.19а). После 4 ч выдержки в царапине на образце, подвергшемся пассивации в Се-содержащем растворе появились первые признаки коррозии (рисунок 1.19б), тогда как на образце, обработанном в Се-сульфатсодержащем растворе следов коррозии обнаружено не было (рисунок 1.19в). По полученным результатам авторы предположили, что оба конверсионных покрытия с соединениями Се обладают способностью к самовосстановлению, причем эта способность в большей степени выражена для покрытия, нанесенного в сульфатсодержащем растворе.

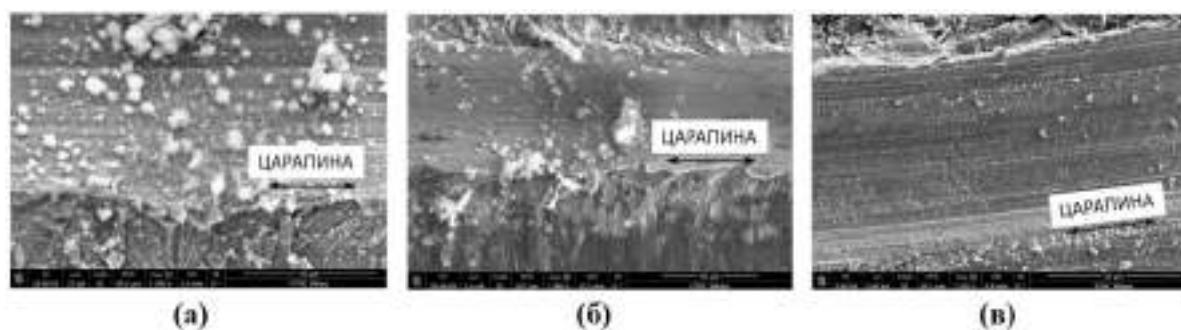


Рисунок 1.19 – Фотографии царапин на образцах с покрытиями Fe/P-Mo (а), Fe/P-Mo (б) и Fe/P-Mo-Ce (+SO₄) (в) после погружения образцов в 0,5 М раствор NaCl . Продолжительность выдержки: а–1 ч; б, в–4 ч [163]

Авторы оценивали способность к самовосстановлению также методом электроимпедансной спектроскопии после погружения в 0,5 М NaCl : спектры импеданса для образцов Fe/P-Mo и Fe/P-Mo-Ce (+SO₄) представлены на рисунке 1.20. Для образца Fe/P-Mo значения импеданса имеют тенденцию к

уменьшению на всех частотах, при увеличении длительности погружения, что указывает на отсутствие каких-либо признаков самовосстановления (рисунок 1.20а). Снижение импеданса авторы объясняют развитием коррозионных процессов в зоне дефекта. Спектры ЭИС образца Fe/P-Mo-Ce (+SO₄) представлены на рисунке 1.20б.

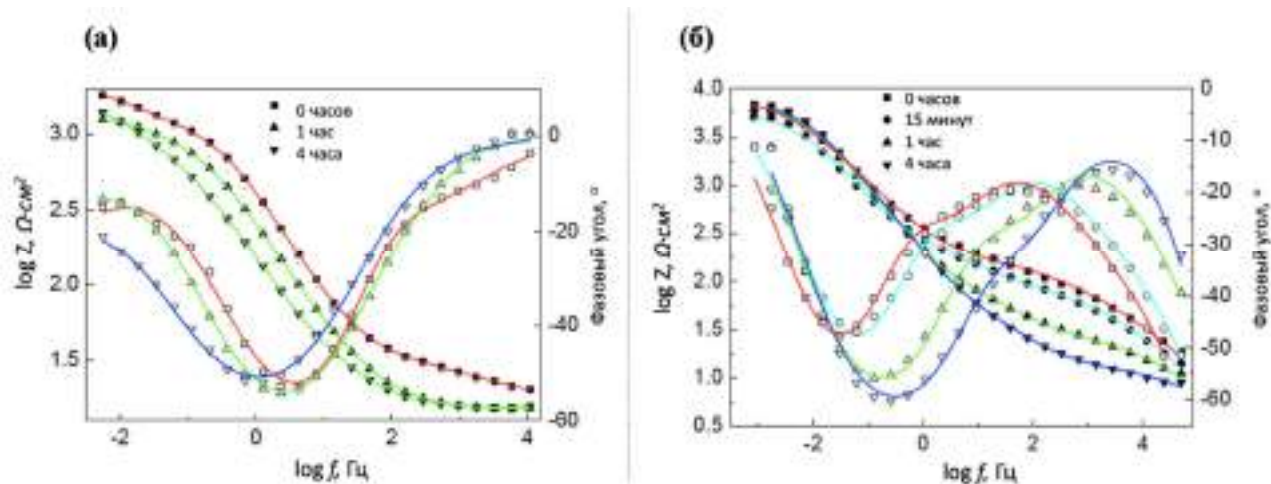


Рисунок 1.20 – Диаграммы Бode импеданса образцов с покрытиями Fe/P-Mo (а) и Fe/P-Mo-Ce (+SO₄) (б) после выдержки в 0,5 М растворе NaCl до (а) и после (б) нанесения царапин

В начальный период погружения на низких частотах происходит падение импеданса. Это падение связано с разрушением покрытия и началом коррозии. Однако после 1 ч выдержки образца в растворе NaCl значения импеданса начинают увеличиваться в сторону исходных, это повышение низкочастотного импеданса свидетельствует об увеличении степени защиты от коррозии. Из этих данных авторы делают вывод о том, что присутствие Ce в молибдатном покрытии приводит к самозалечиванию дефекта.

1.4. Экологические характеристики пассивирующих растворов

1.4.1. Влияние Cr⁶⁺ и Ceⁿ⁺ на организм

В таблице 1.14 представлены ряды токсичности металлов для млекопитающих и рыб. Токсичность металлов увеличивается в каждом ряду справа налево.

Таблица 1.14 – Последовательность токсичности металлов [165, 166]

Организмы	Ряды токсичности
Рыбы	Ag>Hg>Cu>Pb>Cd>Al>Zn>Ni>Cr>Co>Mn>>Sr
Млекопитающие	Ag, Hg, Cd>Cu,Pb,Co,Sn,Be>>Mn,Zn,Ni,Fe,Cr>>Sr>Cs,Li>Al

Хром относят к числу необходимых для жизнедеятельности живых организмов элементов. В организме человека содержится около 6 мг хрома, распределенного между многими тканями. Однако, шестивалентный хром (Cr^{6+}) - токсичный металл, известный своим канцерогенным действием на организмы животных и человека. Cr^{6+} обладает гораздо большей токсичностью для живых организмов, чем Cr^{3+} . Риск развития рака легких повышен для производителей феррохрома и сварщиков нержавеющей стали, сотрудников цехов химической и электрохимической обработки металлов [167]. Кроме длительного воздействия, вызывающего постепенный и прогрессирующий процесс возникновения астмы, бронхита и злокачественных опухолей, существует риск других видов неблагоприятного воздействия хрома (VI) на здоровье человека после кратковременного воздействия путем вдыхания, приема внутрь или местного контакта: раздражение дыхательных путей, острая почечная недостаточность, язва желудочно-кишечного тракта [165-167]. Лидирующую позицию в этиологии контактного дерматита занимает никель, а шестивалентный хром находится на третьем месте [168]. Для развития аллергической реакции соединения хрома (VI) должны иметь тесный и длительный контакт с кожей (не менее 1 недели).

Исследования токсичности и канцерогенности соединений церия (III) и (IV) связаны с его широким применением в различных областях человеческой деятельности.

Недавние исследования токсичности CeO_2 дали противоречивые результаты. Многие авторы считают, что наночастицы оксида церия (IV) не только не проявляют цитологических эффектов, но даже обеспечивают защиту

от различных клеточных повреждений в результате биологического, химического и радиологического воздействий, способствующих образованию свободных радикалов. Благодаря авторегенеративному циклу двух степеней окисления Ce^{3+} и Ce^{4+} его предложили использовать в качестве антиоксиданта [169]. Было показано, что диоксид церия ингибирует клеточное старение и даже продемонстрировал способность увеличивать продолжительность жизни культур клеток головного мозга [170]. Воздействие избыточных концентраций РЗЭ может привести к следующим реакциям организма: атаксия, головная боль с подавлением дыхания и лихорадка. Также некоторые авторы говорят о том, что возможно использование диоксида церия при разработке нанотерапевтических средств для лечения заболеваний с нарушением аутофагической функции [171]. Однако другие исследования сообщают о негативном влиянии CeO_2 на живые организмы. А именно, что наночастицы церия приводят к снижению продолжительности жизни у круглых червей [172], вызывают повреждение печени у крыс [173]. Капельное введение растворов наночастиц CeO_2 самцам крыс Спрег-Дуули в дозах 1, 3, 5 мг/кг массы тела не вызывало заметного повреждения сердца, почек и селезенки животных. У крыс, которым вводили дозу 7 мг/кг массы тела отмечены признаки токсикологической реакции – снижение массы печени с 14,55 г до 12,5 г.

Авторы работы [174] провели комплексное исследование физико-химических свойств и токсичности синтезированного наноразмерного CeO_2 от трех различных поставщиков. Для проведения токсикологических тестов они изучили влияние наночастиц CeO_2 на грамотрицательную бактерию *Escherichia coli* в темноте, под естественным и ультрафиолетовым освещением. Было обнаружено, что образцы наночастиц проявляли различную токсичность, что объясняется различиями во взаимодействии с клетками и, возможно, различиями в составах наночастиц. Это подтверждает предположение о том, что значительное влияние на токсичность оказывает стабилизатор, используемый для получения золь-диоксида церия.

1.4.2. Допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах

Сравнить степень воздействия пассивирующих растворов на окружающую среду и здоровье человека можно по значениям предельно допустимых концентраций и классов опасности основных загрязнителей в действующей нормативной документации Российской Федерации (таблица 1.15) и других стран (таблица 1.16).

Таблица 1.15 – Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ

Показатель	Ce ⁴⁺	Si ⁴⁺	Cr ⁶⁺
Максимально допустимая концентрация в пробе сточных вод, допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения, мг/дм ³ (приложение №3 Постановления №644 [175])	-	-	0,05
ПДК _{возд. раб.з.} , мг/м ³ (ГОСТ 12.1.005-88 [176]; ГН 2.2.5.1313-03 [177])	5 (CeO ₂)		0,01
Класс опасности (ГОСТ 12.1.005-88 [176]; ГН 2.2.5.1313-03 [177])	3	3	1
ПДК _{рыб. хоз.} , мг/л (рыбохозяйственный норматив [178])	-	10	0,02
ПДК _{вод. пит.} , мг/л (ГН 2.1.5.1315-03 [179])	-	10 <i>по Si</i>	0,05
Канцерогенность (СанПиН 1.2.2353-08 [180] и обзор литературы [165-174])	±	-	+

Таблица 1.16 – ПДК Ceⁿ⁺ и Cr⁶⁺ в питьевой воде, мг/л

Показатель	Ce ⁿ⁺	Cr ⁶⁺
Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ)	не нормир	0,05
Агентство по охране окружающей среды США (U.S.EPA)	не нормир	не нормир
Европейский Союз	не нормир	0,05

Снелер Ф. с коллегами написали труд «Предельно допустимые концентрации и пренебрежимо малые концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ)» [181], в котором привели собственный расчет ПДК в поверхностных водах окружающей среды (таблица 1.17). Для пресных поверхностных вод полученные значения ПДК: для Се 22,1 мкг/л, для La 10,01 мкг/л. Однако для соленых поверхностных вод полученное ПДК намного ниже: 0,28 мкг/л для Се, 1,01 мкг/л для La. Снижение ПДК вызвано тем, что морские организмы более чувствительны к воздействию РЗЭ, чем пресноводные.

Таблица 1.17 – Максимально допустимые концентрации РЗЭ в поверхностных водах

Элемент	Максимальное допустимое значение концентрации в поверхностных водах, мкг/л	
	Пресные воды	Соленые воды
Y	6,4	0,94
La	10,1	1,01
Ce	22,1	0,28
Pr	9,1	1,00
Nd	1,8	0,86

1.5. Выводы из обзора литературы

1. Основным промышленным способом пассивации оцинкованных поверхностей все еще остается хроматирование – формирование конверсионных защитных пленок в растворах на основе шестивалентного хрома.

2. Вследствие высокой токсичности растворов хроматирования в большинстве развитых стран приняты законы, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений Cr(VI) в машиностроении и радиоэлектронике и др. отраслях, а также регламентирующие ПДК Cr(VI) в питьевой воде, водоемах и стоках.

3. Процессы пассивирования в растворах на основе трехвалентного хрома (хромитирование) в ряде случаев могут заменить хроматирование, однако не

являются полноценной заменой вследствие присущих им недостатков: хромитные слои уступают хроматным по коррозионной стойкости и защитной способности и не обладают способностью к саморегенерации. Наиболее конкурентоспособные процессы хромитирования (IV поколения) с последующим нанесением дополнительного поверхностного защитного слоя (top coat) в пленкообразующих растворах с наночастицами кремния (т.н. силлерах) требуют немалых дополнительных затрат и более сложного контроля.

4. Перспективной заменой хроматным покрытиям могут стать конверсионные пассивирующие покрытия, формирующиеся в растворах на основе соединений РЗМ (церия, лантана) или на основе соединений кремния, экологически существенно менее опасных по сравнению с шестивалентным хромом.

5. В литературе составы зарубежных конвертирующих растворов на основе соединений РЗМ или кремния и параметры их применения не раскрываются, а опубликованные сведения противоречивы и зачастую не подтверждаются экспериментально. Кроме того, отсутствуют данные о физико-химических и механических свойствах формирующихся в этих растворах покрытий.

6. Сведения о российских технологиях осаждения указанных покрытий в литературе отсутствуют.

7. Разработка российских технологий пассивации оцинкованных покрытий взамен процесса хроматирования все еще остается актуальной научно-технической задачей.

8. В качестве базовых растворов для исследований и модификации с целью разработки технологий формирования пассивирующих покрытий на цинке целесообразно выбрать растворы, в которых в качестве источника слоеобразующего иона содержатся соответствующие соли (церия и/или др. РЗМ) или силикат-ионы, а в качестве окислителя – перекись водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Подготовка поверхности образцов

В качестве образцов для нанесения пассивирующих покрытий использовали оцинкованные пластины холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении. Для подготовки поверхности стальных образцов размером 2х3 см к металлизации проводили следующие операции: 1) химическое обезжиривание в растворе, содержащем 100 мл/л ЦКН-62 в течение 15 мин при температуре 60 – 80 °С; 2) травление в растворе соляной кислоты (15% масс.) при комнатной температуре в течение 7- 10 мин; 3) активация в растворе серной кислоты (10% масс.) при комнатной температуре в течение 5-7 мин. После каждой операции технологического процесса производили промывку образцов в воде.

Цинкование стальных образцов проводили в слабокислом электролите содержащем: 60-120 г/л $ZnCl_2$; 200-220 г/л NH_4Cl ; 20 г/л H_3BO_3 ; 30 мл/л блескообразующей добавки ЦКН-3. Параметры процесса цинкования: рН 4,5-6,0; t 18-30°С; i_k 1,0-2,0 А/дм². Толщина цинкового покрытия $10 \pm 0,2$ мкм. Электролит готовили из реактивов марки "ч", "чда" и дистиллированной воды.

Перед химической обработкой в растворах пассивации оцинкованные образцы подвергали осветлению в растворе азотной кислоты (0,5 % масс.).

Для исследования самозалечивания пассивирующих пленок перед нанесением цинкового покрытия производили шлифование и полирование стальных образцов на шлифовально-полировальном станке МР-2 (скорость вращения абразивного круга 450 об/мин). Шлифование проводили при последовательном уменьшении абразивности водостойкой шлифовальной бумаги от 600 до 2000. Для последующей полировки до зеркального блеска применяли пасту ГОИ марки №2 (ТУ 6-18-36-85).

2.2 Приготовление растворов пассивации

Для получения церий- и церий-лантансодержащих покрытий оцинкованные образцы погружали в растворы, содержащие соли азотнокислого церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-4081-84), азотнокислого лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-4676-83), а также перекись водорода H_2O_2 (37%) (ТУ 2123-002-25665344-2008) в качестве окислителя. Для приготовления 1 литра раствора навески солей церия и лантана растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды при перемешивании до тех пор, пока раствор не станет прозрачным, затем добавляли необходимый объем перекиси водорода 37% и доводили общий объем раствора до одного литра дистиллированной водой.

Для получения кремнийсодержащих пассивирующих покрытий оцинкованные образцы погружали в растворы, содержащие метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2145-001-52257004-200) и перекись водорода (H_2O_2). Для приготовления 1 литра раствора навеску метасиликата натрия растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды при перемешивании до тех пор, пока раствор не становился прозрачным. После доведения рН раствора серной кислотой ХЧ (ГОСТ 4204-77) до 2,5 – 4,0 к полученной смеси приливали перекись водорода 37% (ТУ 2123-002-25665344-2008) и доводили объем до 1 литра дистиллированной водой.

2.3 Аналитический контроль растворов пассивации

2.3.1 Определение концентрации церия и лантана в растворах пассивации

Количественное содержание церия и лантана в растворах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа методом калибровочных кривых на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX – 7000, используя пластиковые кюветы для жидкостей с майларовой плёнкой. Анализ основывался на

зависимости интенсивности аналитической линии соответствующего элемента от его концентрации в анализируемом образце. Чем выше концентрация элемента, тем большее количество квантов, имеющих соответствующую энергию, излучается из пробы, и тем интенсивнее получается линия.

Для построения калибровочных графиков готовили серию растворов сравнения содержащих 50, 200, 400, 600, 800 мг/л церия и 25, 50, 100, 200, 400, 800 мг/л лантана. По полученным данным строили калибровочные графики, откладывая по оси абсцисс заданное значение концентрации элемента (церия или лантана) в пробе раствора сравнения (ppm), а по оси ординат – соответствующие значения измеренных интенсивностей аналитических линий (отн. единицы). Полученный калибровочный график представлен на (рисунок 2.1).

При проведении анализа 10 мл раствора пассивации помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводили объем дистиллированной водой до метки и перемешивали. Затем 7 мл приготовленного раствора помещали в пластиковую кювету, закрывали майларовой плёнкой и далее проводили измерение (не менее 5 раз). Используя градуировочные графики церия (рисунок 2.1) и лантана, определяли концентрацию элементов в анализируемом растворе. Концентрация церия и лантана в анализируемом растворе в 10 раз ниже, чем в растворе пассивации.

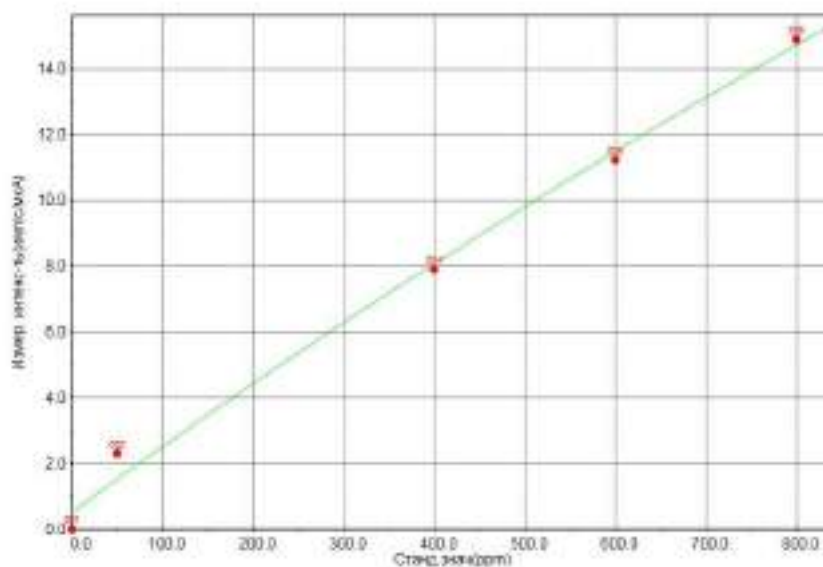


Рисунок 2.1 – Калибровочный график для определения концентрации церия в растворе пассивации

2.3.2 Определение концентрации кремния в растворе пассивации

Количественное содержание церия и лантана в растворах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа методом калибровочных кривых на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX – 7000, используя пластиковые кюветы для жидкостей с майларовой плёнкой. Анализ основывался на зависимости интенсивности аналитической линии соответствующего элемента от его концентрации в анализируемом образце. Чем выше концентрация элемента, тем большее количество квантов, имеющих соответствующую энергию, излучается из пробы, и тем интенсивнее получается линия.

Для построения калибровочного графика готовили серию растворов сравнения содержащих 50, 200, 400, 600, 800 мг/л кремния. По полученным данным строили калибровочный график, откладывая по оси абсцисс заданное значение концентрации кремния в пробе раствора сравнения (ppm), а по оси ординат – соответствующие значения измеренных интенсивностей аналитических линий (отн. единицы). Полученный калибровочный график представлен на (рисунок 2.2).

При проведении анализа 10 мл рабочего кремнийсодержащего раствора пассивации помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводили объем дистиллированной водой до метки и перемешивали. Затем 7 мл приготовленного раствора помещали в пластиковую кювету, закрывали майларовой плёнкой и далее проводили измерения (не менее 5 раз).

Используя градуировочный график (рисунок 2.2), определяли содержание кремния в анализируемом растворе. Концентрация кремния в анализируемом растворе в 10 раз ниже, чем в растворе пассивации.

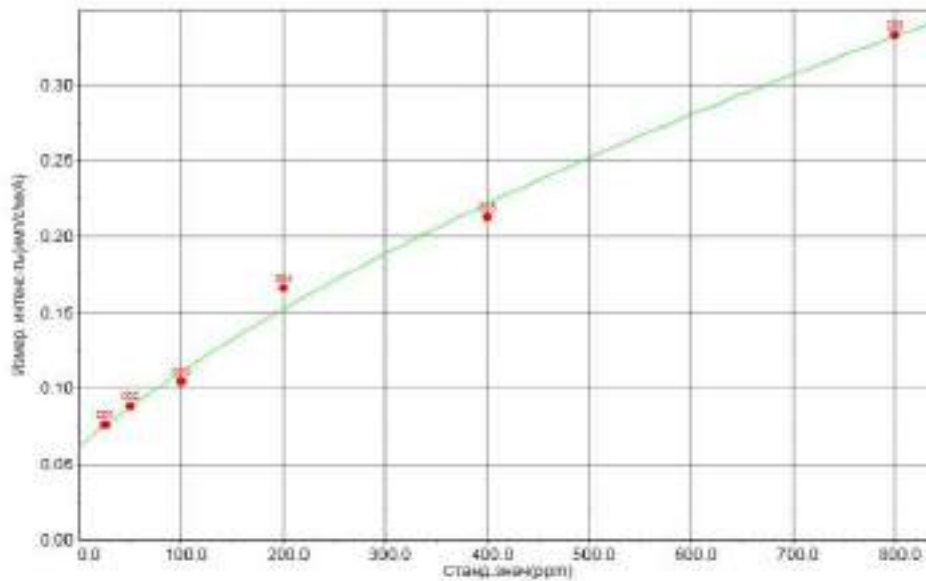


Рисунок 2.2 – Калибровочный график для количественного определения кремния в растворе

2.3.3 Определение концентрации перекиси водорода в растворах пассивации

Перманганатометрическое определение перекиси водорода основано на реакции, в которой H_2O_2 проявляет свойство восстановителя:



Для приготовления пробы отмеряли пипеткой 10 мл рабочего раствора, содержащего перекись водорода и переносили в мерную колбу на 100 мл. Доводили объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Отбирали 20 мл приготовленного раствора в колбу для титрования. Разбавляли 100 мл дистиллированной воды. Вливали 10 мл раствора серной кислоты 1:5. Титровали 0,1 н. раствором KMnO_4 до ясно заметного в течение полминуты слабого розового окрашивания. Один мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,00701 г H_2O_2 . Титровали не менее трех раз. Брали средний объем только из сходящихся результатов. Концентрацию перекиси водорода вычисляют по

формуле [182]:

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot \text{Э}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 1000} \quad (2.3)$$

N_{KMnO_4} – молярная концентрация эквивалента KMnO_4

V_{KMnO_4} – объем титранта KMnO_4 , затраченного на титрование H_2O_2 , мл

$\text{Э}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – эквивалентная масса H_2O_2

$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – объем титруемой пробы H_2O_2

2.4 Определение химического состава покрытий (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС))

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ XPS (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$ XM1000 (с энергией излучения 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 4 мкА и энергией пучка 1 эВ. Энергия пропускания анализатора составляла 50 эВ для обзорного спектра и 20 эВ – для отдельных спектров элементов. Регистрация спектров проводилась полусферическим детектором-анализатором Argus. Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Флуктуация положения пиков не превышала ± 0.3 эВ. Положения спектров стандартизировали относительно пика C1s углеводородных загрязнений из атмосферы с максимумом при 285 эВ. Разделение спектров на компоненты проводили после вычитания фона, определенного по методу Ширли [183]. При количественном анализе использовали коэффициенты чувствительности Скофилда [184], которые были скорректированы анализом солей с известным составом, а также длины свободных пробега электронов, находящихся на этих оболочках.

2.5 Коррозионные испытания

2.5.1 Определение защитной способности покрытий ускоренным методом (метод капли)

Защитную способность покрытий определяли по ГОСТ 9.302-88 методом капли с использованием 5% раствора уксуснокислого свинца [185]. Согласно данному методу, защитная способность покрытия оценивалась как время (в секундах) до появления продуктов коррозии цинка, что проявлялось в изменении цвета участка поверхности под каплей от серого до черного.

2.5.2 Определение глубины распространения коррозии от надреза

Образцами для испытаний служили окрашенные полиэфирной порошковой краской оцинкованные пластины (70 x 150 мм) с пассивирующими покрытиями на поверхности, выполняющими роль подслоя под ЛКП. На лицевой стороне окрашенного образца канцелярским скальпелем наносили вертикальный надрез длиной 110 мм, расположив его на расстоянии 20 мм от каждого из краев пластины.

Образцы помещали в камеру соляного тумана под углом $(20 \pm 5)^\circ$ к вертикали испытываемой поверхностью вверх. Образцы непрерывно выдерживали при температуре $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ и концентрации хлористого натрия в распыляемом растворе (50 ± 5) г/дм³ в течение 240 ч. Затем образцы извлекали из камеры, промывали водой, просушивали фильтровальной бумагой. ЛКП размягчали смывкой краски Elcon S[®] в соответствии с инструкцией по применению, полностью удалили с образца, осторожно поднимая отслоившееся покрытие лезвием ножа или шпателем, не повреждая зону, прилегающую к надрезу.

Измеряли в миллиметрах среднюю суммарную ширину зоны распространения коррозии через каждые 10 мм длины линии надреза. Значение глубины распространения коррозии от надреза определяли по формуле:

Среднюю глубину распространения коррозии от надреза c , мм вычисляют по формуле (2.4):

$$c = \frac{w_1 - w}{2}, \text{ где} \quad (2.4)$$

w_1 – глубина распространения коррозии (ширина участка с очагами коррозии, мм) на каждом участке надреза длиной 10мм;

w – ширина первоначального надреза.

Покрытие считали выдержавшим испытание, если два образца из трех соответствуют требованиям ГОСТ 9.401-2018 [186], то есть глубина распространения коррозии от надреза не превышала 2 мм.

В соответствии со стандартом ASTM D 1654-08 [187] покрытиям присваивали балл (таблица 2.1)

Таблица 2.1 – Оценка стойкости покрытий к воздействию соляного тумана

Средняя глубина распространения коррозии от надреза, мм	Балл
0	10
от 0 до 0,5	9
от 0,5 до 1,0	8
от 1,0 до 2,0	7
от 2,0 до 3,0	6
от 3,0 до 5,0	5
от 5,0 до 7,0	4
от 7,0 до 10,0	3
от 10,0 до 13,0	2
от 13,0 до 16,0	1
от 16,0 и более	0

2.5.3 Коррозионные испытания в камере соляного тумана

Коррозионные испытания оцинкованных стальных образцов с защитными конверсионными покрытиями (хроматным, церий-, церий-лантан- и кремнийсодержащим) проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии с международным стандартом ASTM B117

[188]. Для каждого варианта подготовки поверхности параллельно испытывали 3-5 образцов. В ходе испытаний 5% раствор NaCl распылялся на образцы со средней скоростью от 1,0 - 2,0 мл/ч при температуре $(35 \pm 2) ^\circ\text{C}$ и влажности 95-100%. Распыление соляного тумана осуществлялось непрерывно на протяжении всего испытания.

При испытаниях образцов с пассивирующими покрытиями к воздействию высоких температур они предварительно подвергались термообработке в сушильном шкафу при температурах 160 °C, 200 °C и 250 °C в течение 1 ч. После полного остывания образцы помещали в камеру соляного тумана для проведения коррозионных испытаний.

2.5.4 Коррозионные испытания распылением раствора, имитирующего состав морской воды

Локальные коррозионные испытания участков под распыленными на поверхность оцинкованных образцов с пассивирующими покрытиями соляными каплями (SD test ISO 4536 [189]) коренным образом отличается от коррозионных испытаний в камере соляного тумана несмотря на то, что результаты указанных методов часто сопоставимы. При испытаниях распылением соляных капель происходит более интенсивное локальное коррозионное воздействие.

Для испытаний используют раствор, имитирующей состав морской воды:

<i>Компонент</i>	<i>m, г/л</i>
Хлорид натрия	26,5
Хлорид магния	2,4
Сульфат магния	3,3
Хлорид кальция	1,1
Хлорид калия	0,73
Бикарбонат натрия	0,20
Бромид натрия	0,28

Раствор комнатной температуры распыляют на горизонтальную поверхность образцов (70 x 100 мм) с помощью пульверизатора таким образом, чтобы капли на поверхности не слипались. Образцы накрывают лабораторной посудой большего диаметра чтобы избежать быстрого испарения капель с испытываемой поверхности. Испытания завершают после появления первых очагов белой коррозии цинка.

2.6 Поляризационные измерения

Поляризационные измерения проводили на потенциостате Autolab PGT302N в потенциодинамическом режиме в 3 %-м растворе NaCl при скорости развертки 0,5 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали образцы оцинкованной стали с разрабатываемыми покрытиями. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали значения относительно с.в.э. В качестве вспомогательного использовался графитовый электрод. Для определения значений коррозионного потенциала E_{corr} и плотности коррозионного тока i_{corr} использовали метод тафельской экстраполяции. Значения E_{corr} и i_{corr} определяются как координаты точек пересечения экстраполированных анодных и катодных тафельских участков вольтамперограмм.

2.7 Импедансометрические измерения

Вольтамперные и импедансные исследования коррозии оцинкованных образцов с осажденными конверсионными покрытиями осуществляли в агрессивной среде 3% NaCl. Эксперименты проводили на потенциостате IPC-Pro MF с блоком FRA-2. Обработку полученных спектров импеданса и моделирование эквивалентных схем выполняли при помощи программ ZMonitor и DSC. Использовали термостатированную при 25°C стеклянную

трехэлектродную ячейку. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, а затем пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Скорость развертки потенциала при получении вольтамперограмм составляла 50 мВ/с. Импеданс измеряли в потенциостатическом режиме при стационарном потенциале в диапазоне частот от 0,1 Гц до 20 кГц.

Обработку данных импедансометрических измерений (построение эквивалентных схем и определение количественных параметров их элементов) осуществляли при помощи комплекта программного обеспечения (DCS). Исходный экспериментальный материал представляли в среде программного обеспечения в виде спектров импеданса Найквиста и частотных зависимостей Боде. Оценка корректности применения предполагаемых эквивалентных схем проводилась с помощью метода Левенберга–Маркуардта. Суть метода заключается в проведении серии нелинейных приближений, направленных на минимизацию отклонения расчетных значений от величин, полученных экспериментально.

Комплексный импеданс пассивированной металлической поверхности был смоделирован эквивалентной схемой (рисунок 2.3), которая представляет параллельные цепочки из сопротивлений R_1 и R_2 , ёмкостей двойного слоя CPE1 и CPE2, соединенные последовательно с сопротивлением раствора R_0 .

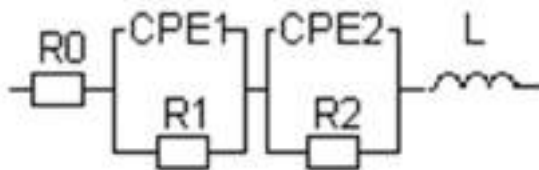


Рисунок 2.3 – Эквивалентная схема импедансных исследований

Абсолютные значения рассчитанных параметров элементов эквивалентной схемы пересчитывали на площадь поверхности исследуемых образцов. В этом случае импеданс равен:

$$\bar{Z} = R_0 + \frac{R_{\Pi}}{1 + j\omega R_{\Pi} C_d}, \quad (2.5)$$

где: $j = \sqrt{-1}$, ω - угловая частота, связанная с частотой переменного тока в Гц соотношением $\omega=2\pi f$ (f – частота тока).

2.8 Определение износостойкости покрытий

Износостойкость конверсионных покрытий к истиранию исследовали на модернизированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135 (Великобритания). Плоские образцы с хроматным, церийсодержащим, церий-лантансодержащим и кремнийсодержащим покрытиями крепили к рычагам установки, как показано на (рисунок 2.4) и прижимали к фетровому диску при одинаковой внешней нагрузке на оба рычага, равной $3,5 \text{ Н/см}^2$. Истирание образцов осуществляли при вращении фетрового диска со скоростью 60 об/мин. Один цикл составлял полный оборот фетрового диска. Стойкость к истиранию оценивали по количеству оборотов фетрового диска, приводящему к фиксируемому снижению толщины покрытий и их ЗС (экспресс-метод капли).

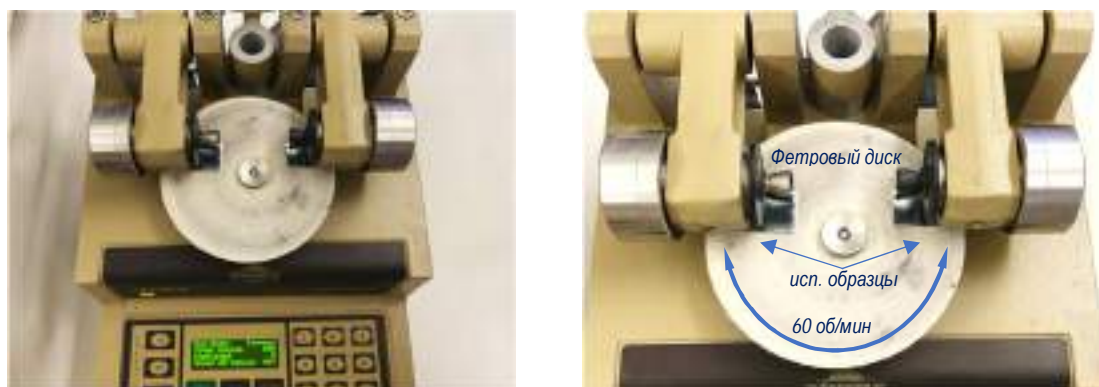


Рисунок 2.4 – Модернизированный ротационный абразиметр Taber Elcometer 5135 для определения стойкости покрытий к истиранию

2.9 Определение адгезии ЛКП к пассивированной оцинкованной поверхности

Прочность сцепления покрытий определяли методом нормального отрыва (методом грибков) на цифровом адгезиометре PosiTest AT. Метод основан на

измерении минимального разрывного усилия, необходимого для отделения или разрыва покрытия в направлении, перпендикулярном поверхности основы.

Для повышения прочности сцепления клеевого соединения поверхность ЛКП в месте приклеивания «грибка» обрабатывали наждачной бумагой (P200).

Подготавливали и наносили клей согласно инструкции изготовителя. Клей наносили ровным слоем на свежеччищенную и обезжиренную поверхность «грибка», затем прижимали грибок к покрытию и выдерживали до отверждения клея, обеспечивая центровку склеиваемых поверхностей.

После высыхания клеевого соединения режущим инструментом прорезали ЛКП до металла вокруг «грибка».

Образец с наклеенным «грибком» помещали в зажимы разрывной машины, не допуская перекоса. Испытание проводили при постоянной скорости нагружения не более 1 МПа/с – так, чтобы отрыв «грибка» происходил не менее 90 с от момента приложения нагрузки. Записывали значение разрывного усилия в момент отрыва «грибка» и осматривали поверхность разрыва, отмечая характер разрушения.

Прочность сцепления пассивированной поверхности (МПа) с ЛКП оценивали до и после коррозионных испытаний в камере соляного тумана. По полученным значениям прочности сцепления определяли доли снижения адгезии (%).

2.10 Исследование структуры и пористости поверхности покрытий

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). Для оценки структуры покрытий, а также степени развития поверхности и изменения линейных размеров пор, царапин, отпечатков и других элементов поверхности, получали изображения поверхности одного и того же участка образца на разных стадиях подготовки поверхности (полированная

сталь, оцинкованная сталь, поверхность после формирования пассивирующих покрытий) до и после коррозионных испытаний.

Измерения пористости покрытий проводили по фотографиям на участке образца размером 129 x 129 мкм. Определили по фотографии среднее количество видимых пор на образце, полученном в церийсодержащем растворе без ионов лантана, и приняли значение за образец для сравнения. На фотографиях исследуемых участков испытуемых образцов, полученных в растворах пассивации с различным содержанием лантана, подсчитывали аналогичным способом количество видимых пор. Полученные значения сравнивали со значением образца принятого за образец сравнения.

2.11 Определение толщины покрытий

Для определения толщины покрытий с помощью эллипсометра Sentech SEN reseach 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором получали зависимости значений эллипсометрических параметров Ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70° . Для расчетов использовали трехслойную модель, включающую 2 слоя Друде-Лоренца и 1 слой Коши. Параметры модели (толщина d , показатель преломления n) по измеренным значениям Ψ и Δ определялись программным обеспечением прибора в соответствии с подобранной математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если параметры физической модели соответствовали математической модели и не выходили за границы установленных погрешностей.

2.12 Определение удельной массы конверсионного покрытия и удельной массы стравившегося цинка

Удельную массу конверсионного покрытия ($m_{\text{Пк}}$) и массу стравившегося металла основы – цинка ($m_{\text{стр}}$) определяли гравиметрически.

Расчёт проводили по следующим формулам:

$$m_{\text{Пк}} = \frac{m_2 - m_3}{S}, \text{ г/м}^2 \quad (2.6)$$

$$m_{\text{сmp}} = \frac{m_1 - m_3}{S}, \text{ г/м}^2 \quad (2.7)$$

где: m_1 - масса образца перед нанесением конверсионного покрытия, г;

m_2 - масса образца после нанесения конверсионного покрытия, г;

m_3 - масса образца после удаления полученной конверсионной плёнки, г;

S - площадь поверхности образца, м².

Взвешивание образцов производили на аналитических весах САРТОГОСМ СЕ 224-С. Удаление исследуемых пассивирующих покрытий производили в растворе, содержащем 80 г/л NaOH, 1 г/л уротропина, при температуре 60 –70 °С в течение 1-2 мин, после чего промывали водой и высушивали.

2.13 Определение способности покрытий к саморегенерации

Впервые разработана комплексная методика оценки способности конверсионных покрытий к самозалечиванию, заключающаяся в исследовании наличия продуктов коррозии цинка в дефектах с различной заданной и воспроизводимой геометрией на исследуемой поверхности после ускоренного протекания процесса самозалечивания.

Согласно методике, критериями, по которым оценивали способность покрытий к самозалечиванию, являлись: внешний вида дефектов на СЭМ-фотографиях; изменение геометрических размеров; изменение содержания цинка на поврежденных участках покрытия относительно исходного состава. Геометрические размеры дефектов измеряли на оптическом трехмерном профилометре (SuperView W1, CHOTEST, Китай), внешний вид и элементный состав – на сканирующем электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific Quattro С до и после ускоренных испытаний (24 ч) на самозалечивание в 0,003 М растворе хлорида натрия.

2.13.1. Нанесение царапин на поверхность образцов с покрытиями

Нанесение царапин постоянной ширины и глубины проводили на установке, позволяющей регулировать угол между гранью алмазного индентора и поверхностью образца, а также силу давления индентора (рисунок 2.5). Из-за малой толщины конверсионных покрытий подбирали нагрузку таким образом, чтобы глубина борозды была равна 2,5 и 9,5 мкм. Для нанесения царапины образец с нанесенным покрытием устанавливали под алмазное острие (угол атаки составлял 60°), после чего образец равномерно и прямолинейно перемещали вдоль оси рычага.

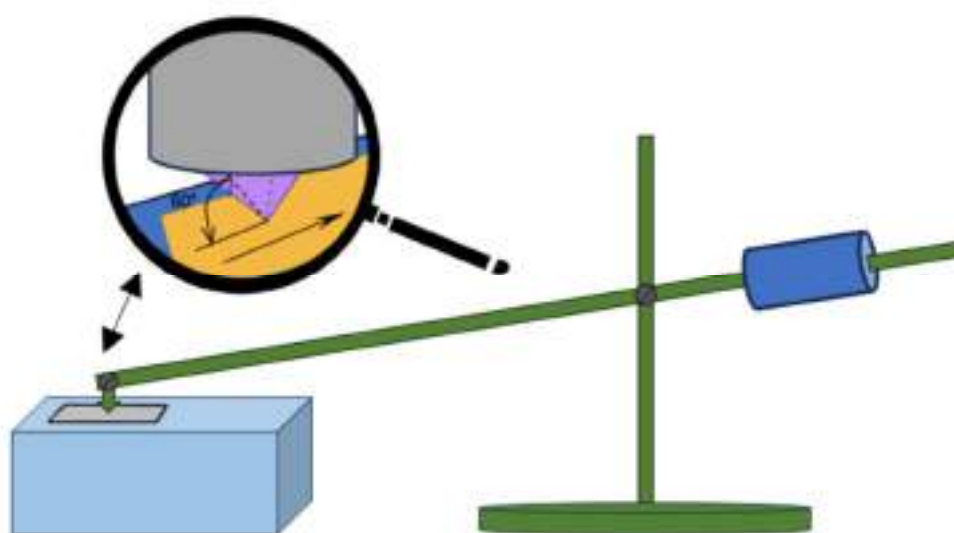


Рисунок 2.5 – Схема установки для нанесения царапины

2.13.2 Нанесение дефектов различных геометрических размеров

Для исследования процесса самозалечивания на образцы с конверсионными покрытиями наносили отпечатки при различной нагрузке на индентор, в качестве которого применяли правильную четырехгранную алмазную пирамиду Виккерса. Отпечатки различных геометрических размеров наносили с шагом не менее 5 мм друг от друга на микротвердомере DuraScan 70 компании Emcotest с нагрузкой на индентор 0,025 и 0,3 кгс при выдержке под нагрузкой в течение 10 с.

2.13.3 Ускоренные испытания на самозалечивание

С целью проведения ускоренных испытаний хроматных, церий-, церий-лантан- и кремнийсодержащих конверсионных покрытий на самозалечивание образцы с нанесенными дефектами погружали в 0,003 М раствор NaCl на 24 ч при комнатной температуре. После чего их промывали и сушили в шкафу ШС-80-01 СПУ при температуре 50-60°C в течение 20 мин.

2.13.4 Определение геометрических размеров царапин

Топографию образцов с нанесенными царапинами изучали на оптическом трехмерном профилометре (SuperView W1, CHOTEST, Китай), который работал в режиме сканирующего фазосдвигающего интерферометра. Заявляемая разрешающая способность прибора в данном режиме составляла 0,1 нм по оси Z, точность измерений 0,7%. Для получения интерференционной картины использовали монохроматическое излучение, создаваемое зеленым светодиодом.

Изображение участка испытываемого образца размером 200x200 мкм получали с использованием лазерного интерференционного объектива CF Plan 50x/0.55 DI EPI компании Nikon с последующим выравниваем трехмерного изображения методом наименьших квадратов (без применения стандартной фильтрации, используемой для обработки изображений с целью снижения уровня шума). Геометрические размеры дефектов измеряли до и после ускоренных испытаний на самозалечивание с помощью программного обеспечения Chotest SuperView. Каждое измерение повторяли не менее четырех раз для каждого объекта исследования.

2.13.5 Оценка изменения внешнего вида царапин

Для визуализации структуры поверхности дефектов, сформированных на гальванически оцинкованных стальных образцах с конверсионными покрытиями, проводили съемку изображений на сканирующем электронном микроскопе (Thermo Fisher Scientific Quattro C) в высоком вакууме с помощью SE-детектора вторичных электронов R580 Эверхарта – Торнли при ускоряющем напряжении 10 кВ, зондовом токе 0,18-3 нА, размере диафрагмы 20 мкм, фокусном расстоянии 10 мм. Образец располагали перпендикулярно падающему электронному пучку. Производили съемку исследуемого объекта с увеличением 2500 крат при длине диагонали растрового изображения на мониторе 25 см.

2.13.6 Определение изменений элементного состава покрытий на поврежденных участках

Для проведения количественного элементного анализа состава покрытий на поверхности дефектов (царапин или отпечатков пирамиды Викарса) осуществляли энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ (EDX) в режиме высокого вакуума с применением спектрометра с аналитическим Si-детектором рентгеновских лучей UltraDry EDS компании Thermo Scientific. Спектр рентгеновского излучения элементов регистрировали при ускоряющем напряжении электронного пучка от 10 до 20 кВ, при токе пучка, обеспечивавшем скорость счета от 30000 до 50000 импульсов/с и «dead time» (время, в течение которого система не способна зарегистрировать новый фотон из-за обработки результата воздействия предыдущего) в диапазоне от 4 до 7%. Продолжительность накопления сигнала составляла 120 с. Анализ спектров характеристического рентгеновского излучения элементов проводили с помощью программного обеспечения *xT* с возможностью автоматической идентификацией пиков. Валентность элементов в составе покрытий определяли методом РФЭС на Оже-микроскопе HB100 (Vacuum Generators, GB).

2.14 Определение предельно допустимой концентрации ионов цинка в растворах пассивации

Получали зависимость защитной способности и оценивали внешний вид покрытий от концентрации ионов цинка в растворах пассивации путем введения в них нитрата цинка $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Предельную концентрацию ионов цинка в растворах пассивации определяли по фиксируемому снижению ЗС формируемых покрытий и появлению белых пятен на их поверхности.

2.15 Определение ресурса растворов пассивации

Ресурс раствора оценивали по максимальной площади поверхности оцинкованных образцов, которую можно обработать без ухудшения защитных характеристик и внешнего вида формирующихся конверсионных покрытий в фиксированном объеме растворов пассивации до полной их замены.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Описание объектов исследования

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).

3.2. Церий- и кремнийсодержащие растворы

3.2.1. Зависимость внешнего вида и защитной способности покрытий от концентраций основных компонентов растворов

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 компактные однородные сплошные покрытия желтого цвета с максимальной защитной способностью (15-20 с экспресс-методом капли). Область концентраций компонентов раствора, в которой формировались однотонные сплошные покрытия, обведена на диаграммах рамкой (рисунок 3.1). В интервале концентраций 20 – 35 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ натрия 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) (рисунок 3.2).

				Концентрация H ₂ O ₂ , мл/л						
				0	5	10	15	20	25	30
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, г/л	3	Ce ³⁺ , г/л	0,97	0	0	0	9	9	8	8
	6		1,94	0	12	12	12	11	8	8
	9		2,90	0	18	20	16	10	8	8
	12		3,87	0	16	20	15	10	7	7
	15		4,84	0	16	16	15	10	7	5
	20		6,46	0	8	8	7	6	5	5
	25		8,07	0	5	5	3	3	2	2

(t_{раствора} = 20-25 °С, τ_{процесса} = 60 с, рН приготовления)

	-	Компактное, однородное покрытие
	-	Покрытие не формируется
	-	Удовлетворительный внешний вид
	-	Неудовлетворительный внешний вид

Рисунок 3.1 – Зависимости защитной способности и внешнего вида покрытий от концентраций компонентов базового церийсодержащего покрытия

		Концентрация H ₂ O ₂ , мл/л						
		10	15	20	25	30	40	50
Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O, г/л	10	0	0	2	1	1	1	0
	12	0	2	2	2	2	2	0
	15	0	3	4	4	3	3	0
	20	1	5	10	10	8	3	0
	30	1	5	10	8	8	2	0
	35	0	3	8	8	8	2	0
	45	0	0	0	0	0	0	0

(t_{раствора} = 20-25 °С, τ_{процесса} = 60 с, рН 2,5-3,0)

	-	Компактное, однородное покрытие
	-	Удовлетворительный внешний вид
	-	Неудовлетворительный внешний вид

Рисунок 3.2 – Зависимости защитной способности и внешнего вида покрытий от концентраций компонентов базового раствора для формирования кремнийсодержащих покрытий

3.2.2. Зависимость защитной способности покрытий от рабочих параметров процессов пассивации

Покрытия с наибольшими значениями защитной способности формируются в кислых растворах пассивации, в которых происходит частичное растворение цинкового покрытия, необходимое для образования конверсионного слоя. Установлено, что оптимальные значения рН церийсодержащего раствора находятся в интервале 2,5–3,5 единиц (рисунок 3.3).

Оптимальные значения рН устанавливаются сразу после добавления базовых компонентов раствора в воду. Корректировку рН в кислую область при необходимости проводят 0,1 Н раствором азотной кислоты.

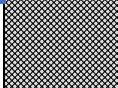
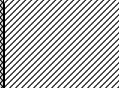
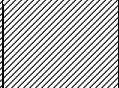
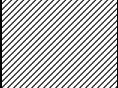
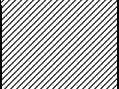
рН	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
ЗС, с	10	10	14	20	22	20	0	0	0
Внешний вид покрытия							↓	↓	↓

($t_{\text{раствора}} = 20-25 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{процесса}} = 60 \text{ с}$, рН приготовления)

	–	Компактное, однородное покрытие
	–	Покрытие не формируется
↓	–	Осадок в растворе

Рисунок 3.3 – Зависимости защитной способности и внешнего вида покрытий от значений рН церийсодержащего раствора пассивации

Базовый кремнийсодержащий раствор имеет щелочную среду, что затрудняет образование конверсионного покрытия. Для формирования сплошных однородных покрытий необходимо установить и поддерживать рН раствора в интервале значений 1,5–2,5 единиц (рисунок 3.4).

pH	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
ЗС, с	5	11	13	10	4	0	0	0	0
Внешний вид покрытия									

($t_{\text{раствора}} = 20-25 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{процесса}} = 60 \text{ с}$, pH приготовления)

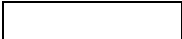


	–	Компактное, однородное покрытие
	–	Удовлетворительный
	–	Покрытие не формируется

Рисунок 3.4 – Зависимость защитной способности и внешнего вида покрытий от значений pH кремнийсодержащего раствора пассивации

Рабочий диапазон температур раствора установили по зависимости защитной способности покрытий от температуры растворов пассивации.

Рабочий интервал температур церийсодержащего раствора $40-50^\circ\text{C}$. При температуре раствора менее 35°C в нём формируются покрытия с низкой защитной способностью, а разогрев раствора свыше 60°C приводит к снижению сплошности покрытий, их внешний вид ухудшается, цвет меняется со светло желтого до коричневого, защитная способность снижается (рисунок 3.5).

Преимуществом технологии пассивации в кремнийсодержащем растворе по сравнению с пассивацией в церийсодержащем растворе является меньшая энергоёмкость, поскольку покрытия формируются при комнатной температуре, а значит не потребуются затраты электроэнергии на разогрев и поддержание температурного режима раствора. Исследования показали, что в интервале температур раствора $25-40^\circ\text{C}$ достигаются максимальные значения защитной способности 10-16 с. (рисунок 3.5). Разогрев раствора выше 40°C позволяет получить яркие радужные покрытия с заметным ухудшением защитной способности. Эллипсометрические исследования показали, что при повышенных температурах (более 40°C) формируются разнотолщинные по поверхности образца покрытия.

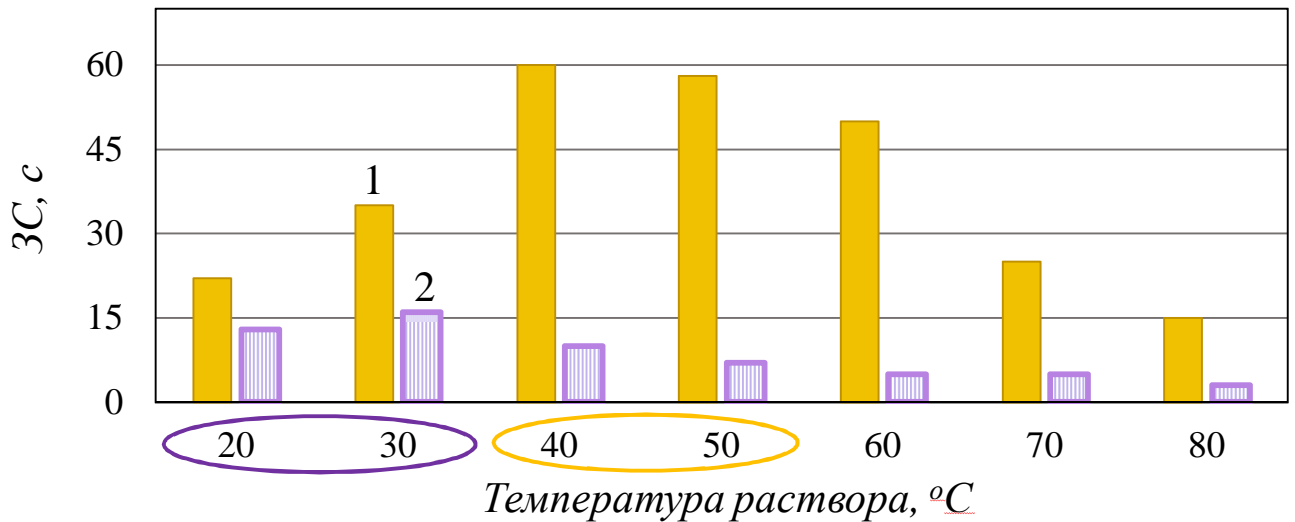


Рисунок 3.5 – Зависимости защитной способности покрытий от температуры раствора пассивации: 1) церийсодержащие Пк; 2) кремнийсодержащие Пк

Было выявлено, что формирование церийсодержащего покрытия при температуре раствора 45 °C и pH=3,0-2,5 единиц завершается через 45 с, так как защитная способность покрытий, сформированных в данных условиях достигала максимума, а далее происходило линейное снижение ЗС покрытий (рисунок 3.6). Фотографии поверхности, полученные на сканирующем электронном микроскопе, иллюстрируют, что снижение ЗС покрытий вызвано снижением сплошности покрытия (рисунок 3.7). Рекомендуемый интервал продолжительности процесса пассивации в церийсодержащем растворе 45-60 с.

Было выявлено, что формирование кремнийсодержащего покрытия при температуре 23 ± 2 °C и pH ~2,0 единиц завершается через 45 с, защитная способность покрытий в течение этого времени достигает максимума и далее почти не изменяется при продолжительности пассивации до 2 мин (рисунок 3.6). После обработки оцинкованного образца в кремнийсодержащем растворе пассивации в течение 1-2 мин происходит полное завершение формирования покрытий, о чем свидетельствует стабилизация толщины покрытия во времени (Рисунок 3.8). Рекомендуемый интервал продолжительности процесса пассивации в кремнийсодержащем растворе 1,0-1,5 мин, проводить более продолжительную обработку нецелесообразно, так как не установлено положительных свойств формирующихся покрытий.

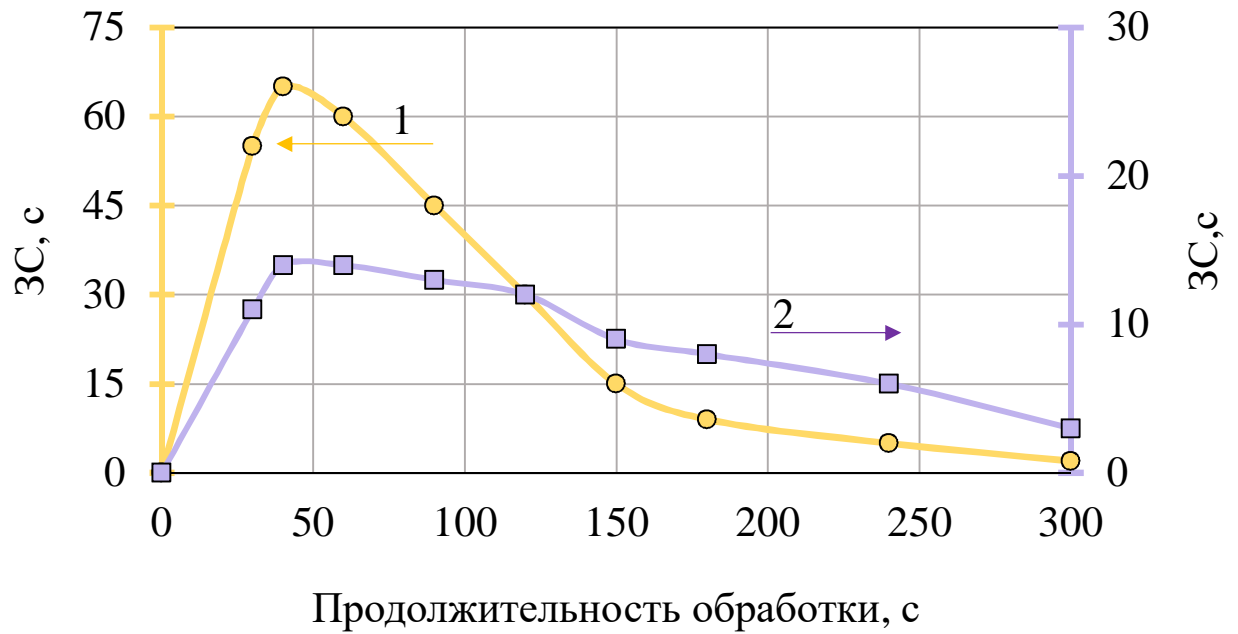


Рисунок 3.6 – Зависимости защитной способности покрытий, сформированных в церий- (1) и кремнийсодержащих (2) растворах от продолжительности процесса пассивации

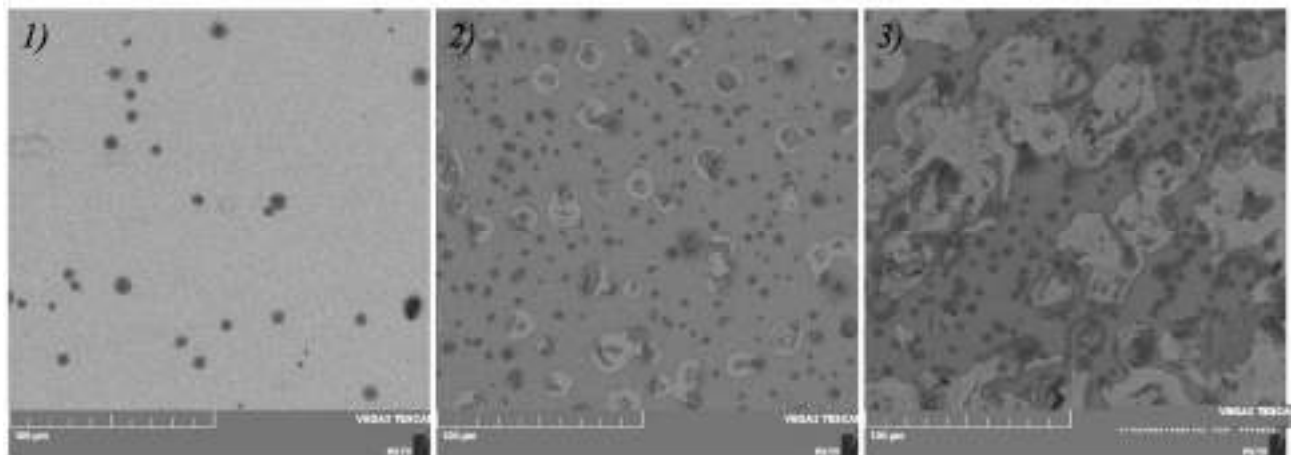


Рисунок 3.7 – Фотографии поверхности церийсодержащих покрытий на оцинкованной стали после пассивации в течение:

1) 60 с; 2) 120 с; 3) 240 с

Установлено, что перемешивание рабочих растворов пассивации также влияет на защитные характеристики и толщину получаемых покрытий на цинке.

Церийсодержащие покрытия с наибольшими значениями толщины (80 нм) и ЗС (65 с) формируются при механическом перемешивании раствора или барботировании сжатым воздухом. В отсутствие перемешивания незначительно снижаются толщина (до ~72 нм) и ЗС (54 с) церийсодержащих покрытий.

Кремнийсодержащие покрытия с наибольшей толщиной (~250 нм) и ЗС (16 с) формируются уже при небольших скоростях перемешивания. В отсутствие перемешивания снижаются толщина (до ~180 нм) и ЗС (11 с) кремнийсодержащих покрытий. Следует отметить, что слишком сильное перемешивание приводит к снижению защитной способности формирующихся покрытий.

Изучено влияние температуры сушки на защитную способность церийсодержащих покрытий и установлено, что защитная способность свежесформованных покрытий не ухудшается при повышении температуры сушки до 50-80 °С (рисунок 3.9). Сушка при более высоких температурах приводит к снижению ЗС покрытий, что происходит, вероятно, из-за образования трещин в объеме пленок.

Сушку кремнийсодержащих покрытий необходимо проводить в более узком диапазоне 40-50 °С. Сушка при более высоких температурах неблагоприятно отражается на защитных свойствах покрытий (рисунок 3.9).

Церий- и кремнийсодержащие покрытия с наибольшей защитной способностью формируются после 15-30 мин сушки при оптимальных значениях температуры. Рабочие параметры процессов пассивации представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Рабочие параметры процессов пассивации

	Кремнийсодержащий раствор	Церийсодержащий раствор
рН раствора	1,5-2,5	2,5-3,5
Температура раствора, °С	20-35	40-50
Продолжительность процесса, с	60-120	30-60
Температура сушки, °С	40-80	40-50

Свежеосажденные пленки имеют среднюю механическую прочность и не обладают максимальными значениями защитной способности. Финишное формирование и отверждение покрытий продолжается в течение 24 ч после высыхания.

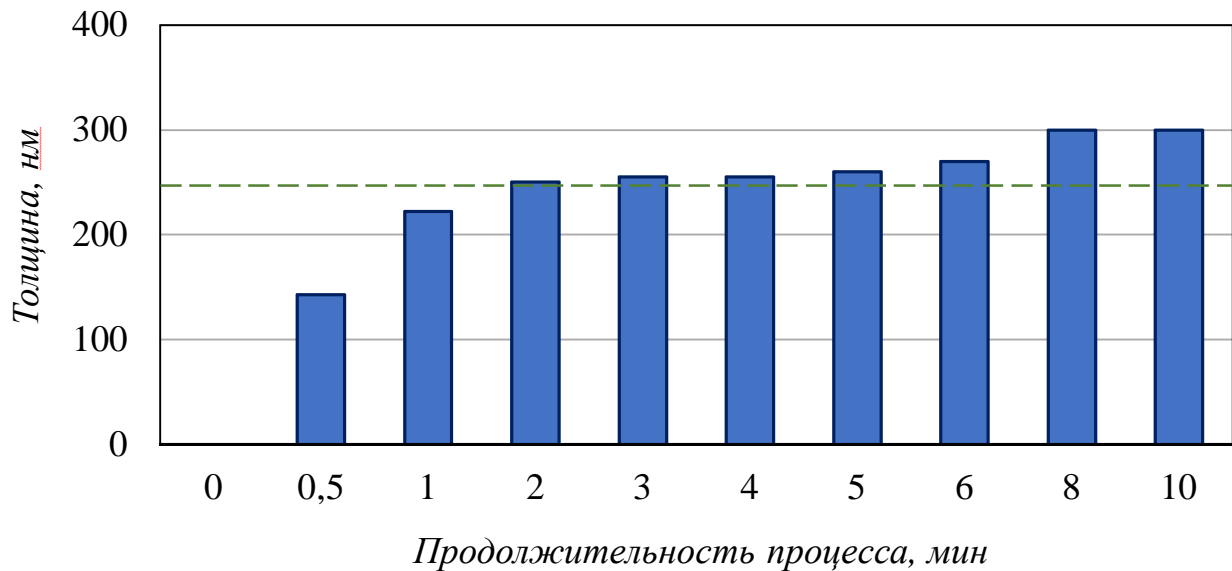
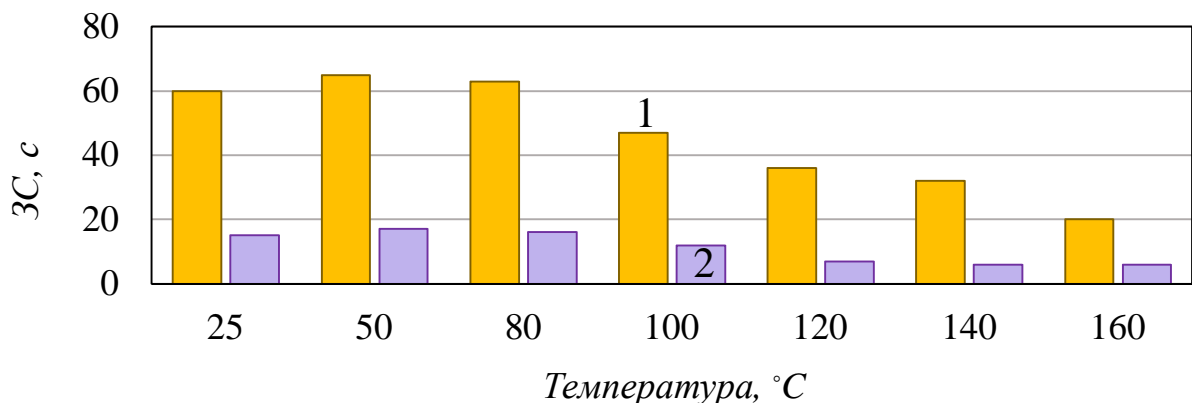


Рисунок 3.8 – Зависимость толщины кремнийсодержащих покрытий от продолжительности процесса пассивации (метод эллипсометрии)

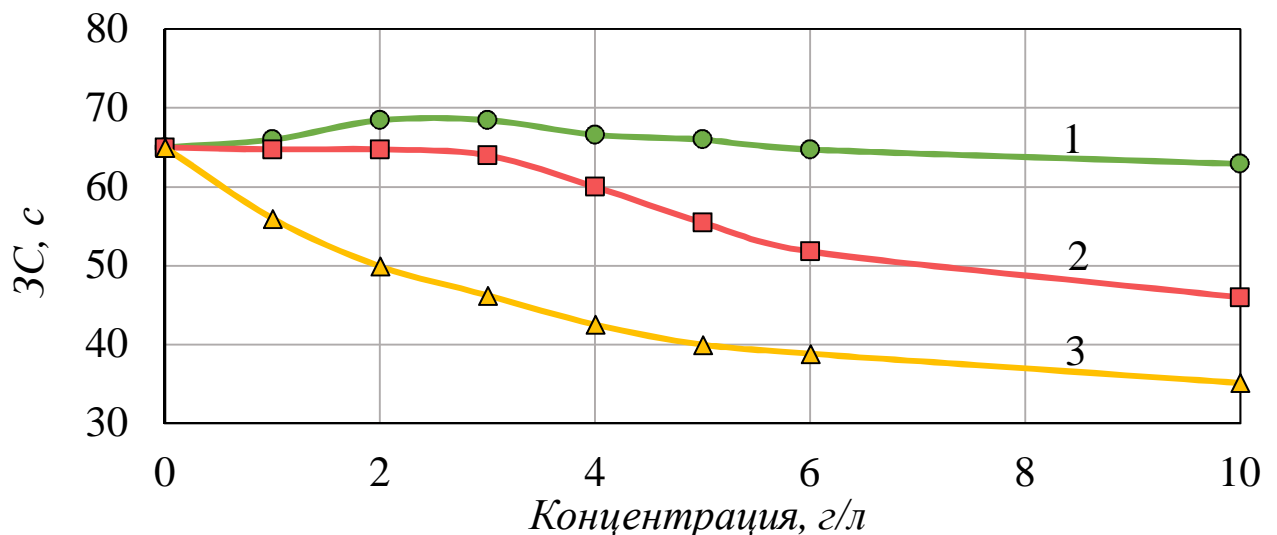


1	Се ($\tau_{\text{процесса}}= 60$ с, pH=3,0, $t_{\text{раствора}}=40-50$ °C)
2	Si ($\tau_{\text{процесса}}= 60$ с, pH=1,8-2,2, $t_{\text{раствора}}=22-26$ °C)

Рисунок 3.9 – Зависимости защитной способности покрытий от температуры сушки: 1 – церийсодержащие покрытия; 2 – кремнийсодержащие покрытия

3.2.3. Зависимости защитной способности покрытий от природы и концентраций добавок в растворах пассивации

Значения защитной способности, полученные экспресс-методом капли, для церий- и кремнийсодержащих покрытий существенно ниже ЗС хроматных пленок на аналогичной подложке: 60-65 с и 13–16 с соответственно против 75 с. Для интенсификации процесса пассивации и роста защитной пленки, а также растворения оксидной пленки на цинке, неизбежно формирующейся при контакте изделия с воздухом, в растворы вводили анионы-активаторы – F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Зависимости защитной способности от концентраций анионов-активаторов проиллюстрированы на рисунках 3.10 и 3.11. Введение нитрата натрия в церийсодержащий раствор в количестве до 10 г/л не повлияло на изменение значений ЗС. При введении в церийсодержащий раствор 3 г/л фторида натрия установлено снижение ЗС, а сульфат натрия способствовал не только снижению ЗС, но и образованию плотного осадка соединений церия в объеме раствора (рисунок 3.10).

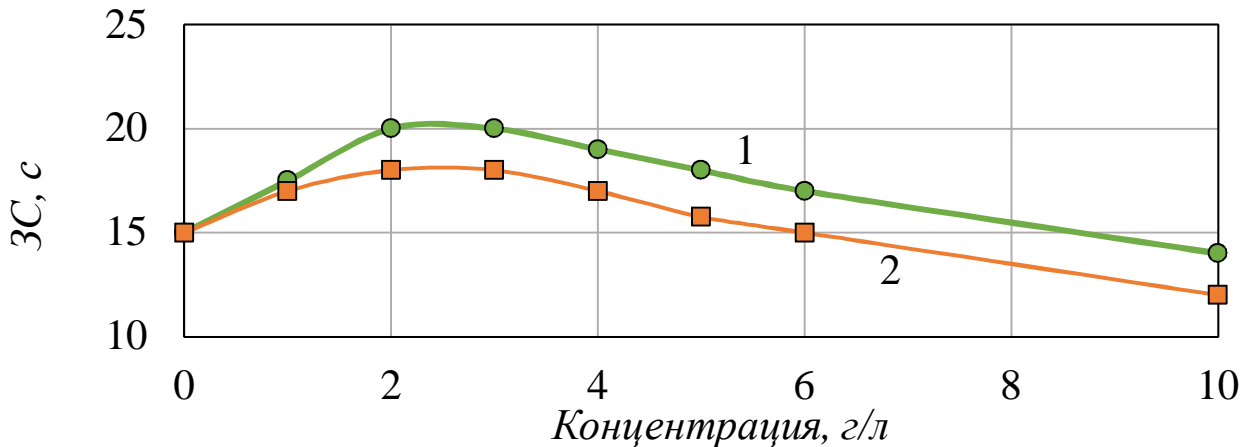


($\tau_{\text{процесса}} = 45 \text{ с}$, $t_{\text{раствора}} = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,0$)

Рисунок 3.10 – Зависимости защитной способности церийсодержащих покрытий от концентрации анионов-активаторов в растворе пассивации:

1 – $NaNO_3$; 2 – NaF ; 3 – Na_2SO_4

Введение анионов-активаторов в кремнийсодержащий раствор способствовало увеличению защитной способности с 15 с до 21 с (рисунок 3.11). От дальнейшего использования нитратов и фторидов в кремнийсодержащем растворе отказались после того, как нашли более действенные добавки.



($\tau_{\text{процесса}} = 60 \text{ с}$, $t_{\text{раствора}} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,0$)

Рисунок 3.11 – Зависимости защитной способности кремнийсодержащих покрытий от концентрации анионов-активаторов в растворе пассивации:

1 – NaNO_3 ; 2 – NaF

Для повышения сплошности покрытия и увеличения защитных характеристик вводили органические полимеры ПЭГ 1500, ПЭГ 4000, поливиниловый спирт. Исследовано также влияние добавок хитозана (обладающего сорбционными свойствами), танина (обладающего коллоидными свойствами), борной, лимонной и янтарной кислот в качестве буферных добавок.

На рисунке 3.12 проиллюстрированы зависимости защитной способности церийсодержащих покрытий от концентраций вышеизложенных добавок. Введение в церийсодержащий раствор танина и ПЭГ 1500 в количестве до 3,0 г/л вызывало некоторое увеличение защитной способности церийсодержащих покрытий, однако их использование не давало воспроизводимых результатов, вследствие чего отказались от их использования. Введение лимонной и янтарной кислот в Ce -содержащий раствор в количестве до 15 г/л не привело к изменению значений ЗС. ПЭГ 4000 и хитозан в составе церийсодержащего раствора приводили к снижению значений ЗС покрытий.

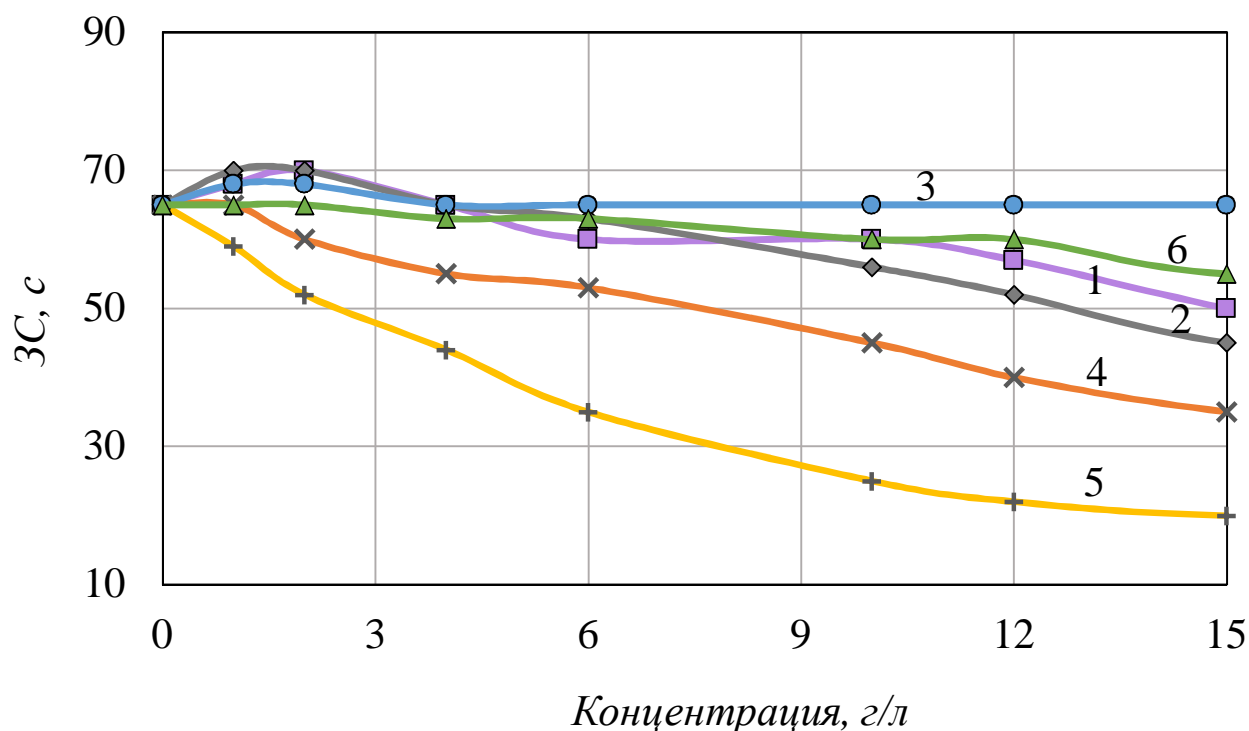


Рисунок 3.12 – Зависимости защитной способности церийсодержащих покрытий от концентрации органических добавок в растворе пассивации:

1 – танин; 2 – ПЭГ 1500; 3 – лимонная кислота; 4 - хитозан; 5 – ПЭГ 1500;
6 – янтарная кислота

На рисунке 3.13 проиллюстрированы зависимости защитной способности кремнийсодержащих покрытий от концентраций добавок в растворе пассивации. Введение в кремнийсодержащий раствор полимеров ПЭГ 1500, ПЭГ 4000 способствовало образованию белого студенистого осадка и резкому снижению защитной способности сформированного в данном растворе покрытия. Такие органические карбоновые кислоты, как яблочная и лимонная при введении в кремнийсодержащий раствор способствовали незначительному увеличению значений ЗС покрытий. Введение аскорбиновой кислоты в широком диапазоне концентраций от 2 до 8 г/л, вызывало увеличение ЗС покрытий (с 10 с до 17 с) однако, отмечено образование белого осадка в объеме раствора по мере накопления ионов цинка в нем. Введение водного раствора поливинилового спирта (30 г/ 100 мл) в диапазоне концентраций вещества ~ 0,15-0,3 г/л (10-20 капель) способствовало неравномерному увеличению ЗС по исследуемой площади образца.

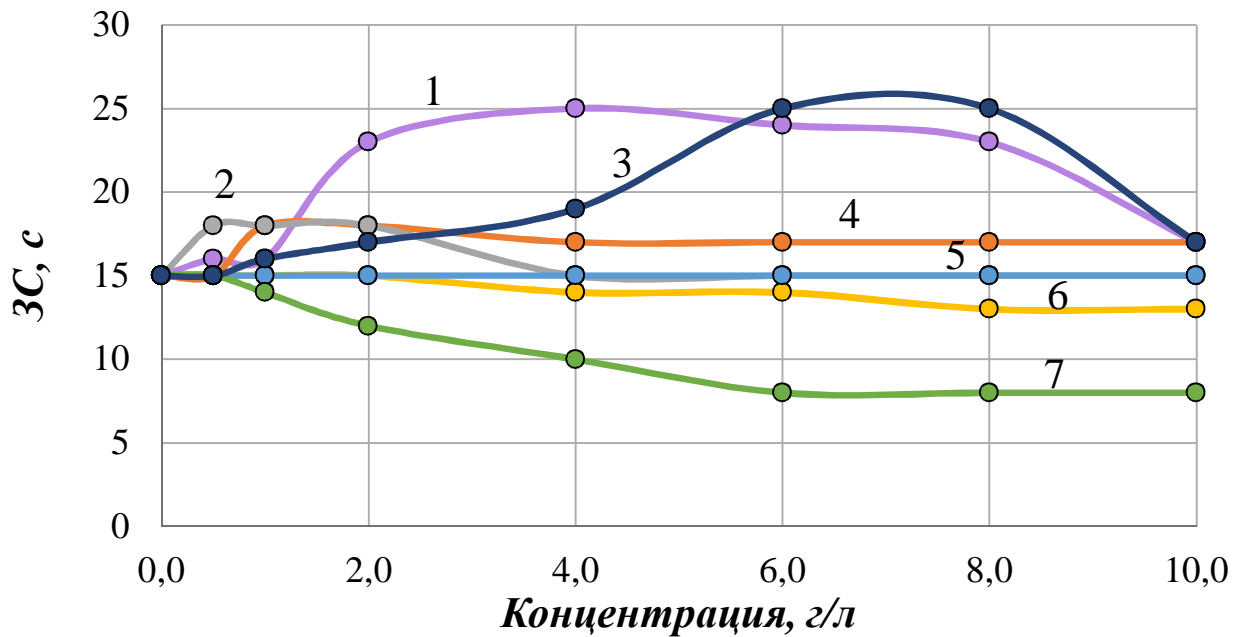


Рисунок 3.13 – Зависимости защитной способности кремнийсодержащих покрытий от концентрации органических добавок в растворе пассивации:

- 1 – аскорбиновая кислота; 2 – яблочная кислота; 3 – поливиниловый спирт;
4 – лимонная кислота; 5 – ПЭГ 1500; 6 – винная кислота; 7 – ПЭГ 4000

3.3. Зависимости защитной способности покрытий от природы и концентраций ингибиторов коррозии цинка для растворов пассивации

Исследованы различные ингибиторы коррозии цинка в различных концентрациях на процесс формирования и свойства пассивирующих церий- и кремнийсодержащих покрытий. Было установлено, что введение РЗМ и оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты приводило к увеличению защитной способности покрытий.

Наилучшие результаты по увеличению ЗС церийсодержащих покрытий были получены при введении в церийсодержащий раствор пассивации ионов La^{3+} (в виде азотнокислой соли $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ при соблюдении условия постоянства суммарной концентрации ионов РЗМ в растворе, равной 3 г/л). Введение в церийсодержащий 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) (рисунок 3.14).

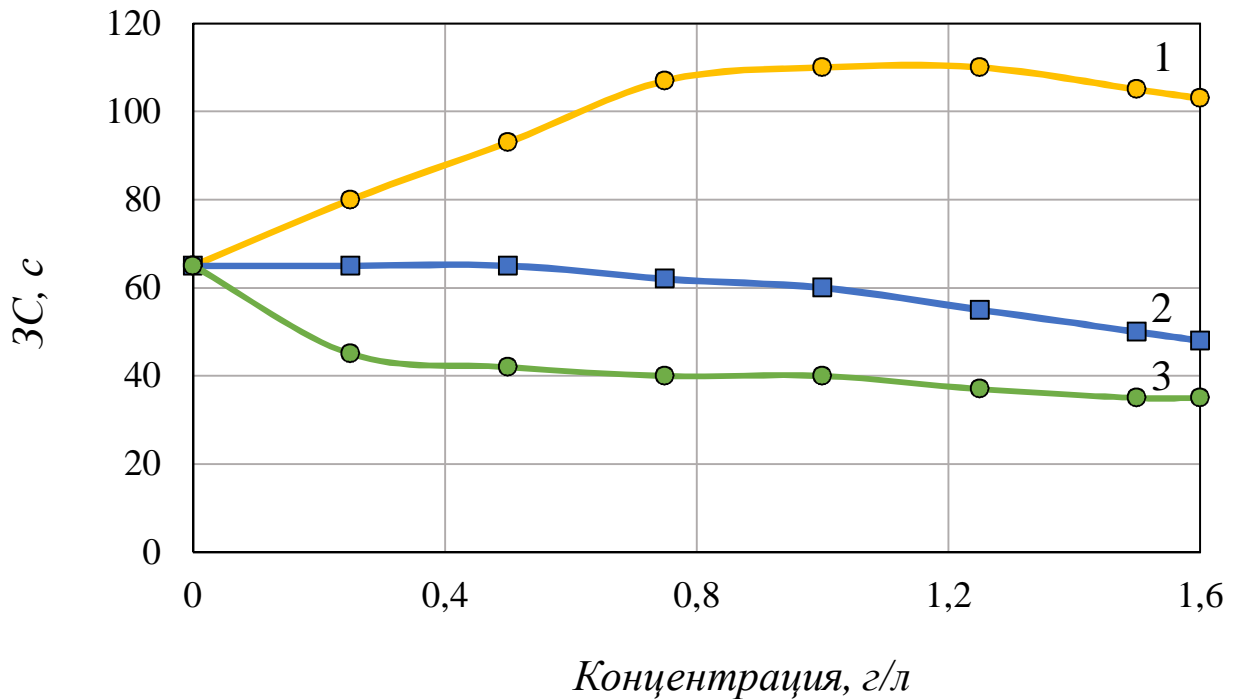


Рисунок 3.14 – Зависимости защитной способности церийсодержащих покрытий от концентрации в растворе пассивации других редкоземельных металлов в составе их азотнокислых солей:

1 – $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; 2 – $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$; 3 – $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$

Зависимости защитной способности кремнийсодержащих покрытий от природы и концентрации в растворе пассивации ингибиторов коррозии цинка проиллюстрированы на рисунке 3.15. Наилучшие результаты были получены при введении в кремнийсодержащий раствор оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) в концентрации 0,2–0,5 г/л (защитная способность покрытий возросла примерно в 2,3 раза). Дальнейшее увеличение концентрации ОЭДФ снижает защитные характеристики. Введение в раствор Si-пассивации бензоата натрия в количестве до 1,5 г/л и тиокарбамида в количестве от 1,5 до 4,5 г/л способствовали незначительному увеличению ЗС с 15 до 20 с. Добавка бензотриазола снизила ЗС покрытий почти до нуля с.

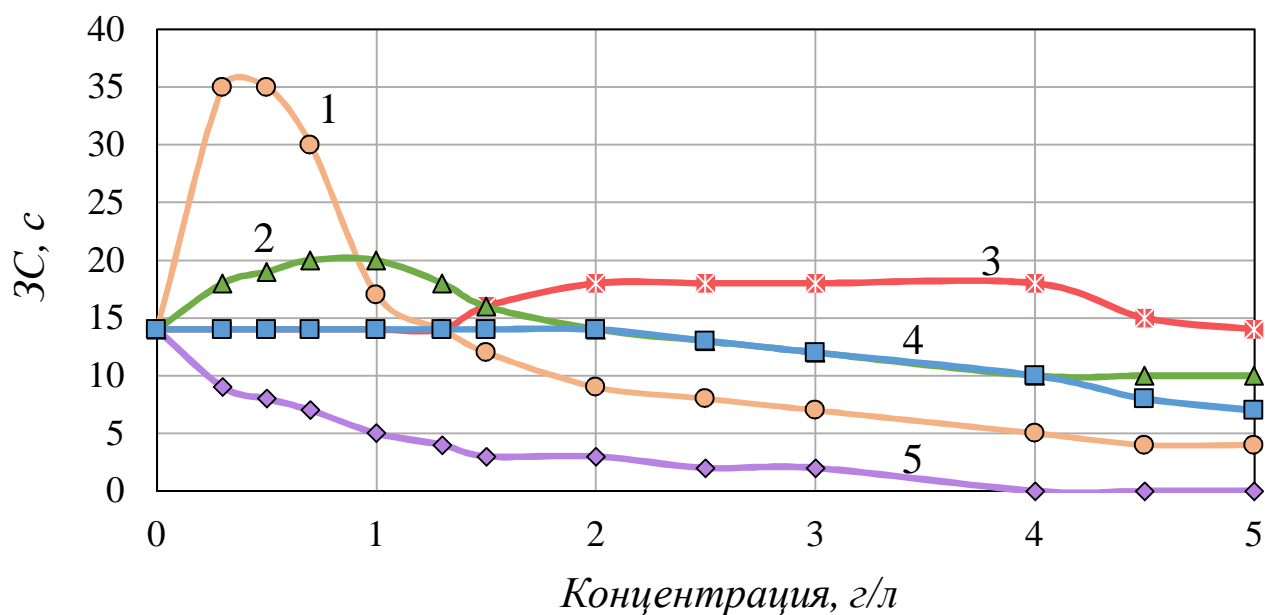


Рисунок 3.15 – Зависимости защитной способности Si-содержащих покрытий от природы и концентрации в растворе ингибиторов коррозии цинка: 1 – ОЭДФ ; 2 – бензоат натрия; 3 – тиокарбамид; 4 – глюконовая кислота; 5 – бензотриазол

3.3.1. Исследование зависимости свойств покрытий от природы и концентрации ингибиторов коррозии в растворах пассивации

Исследования структуры поверхности на лазерном конфокальном микроскопе позволили предположить, что увеличение защитной способности покрытий, сформированных в растворах, содержащих La^{3+} , происходит вследствие снижения количества и диаметра пор в покрытиях (рисунок 3.16). Беспористое покрытие толщиной 120 нм формируется при содержании в растворе 1,0 г/л La^{3+} (соотношение концентраций $\text{Ce}^{n+}/\text{La}^{3+} = 2:1$).

Исследованы зависимости толщины и ЗС покрытий, формирующихся в церий- и церий-лантансодержащих растворах от продолжительности процесса пассивации в них (рисунок 3.17). Установлено, что достижение максимальной толщины покрытия происходит через 1 мин процесса и значения ее для покрытий сформированных в Ce-содержащем растворе составляет ~80 нм, а для покрытий, сформированных в Ce, La- содержащем растворе ~120 нм. Значения защитной способности Ce- и Ce, La- содержащих покрытий изменяются пропорционально изменению толщины покрытий.

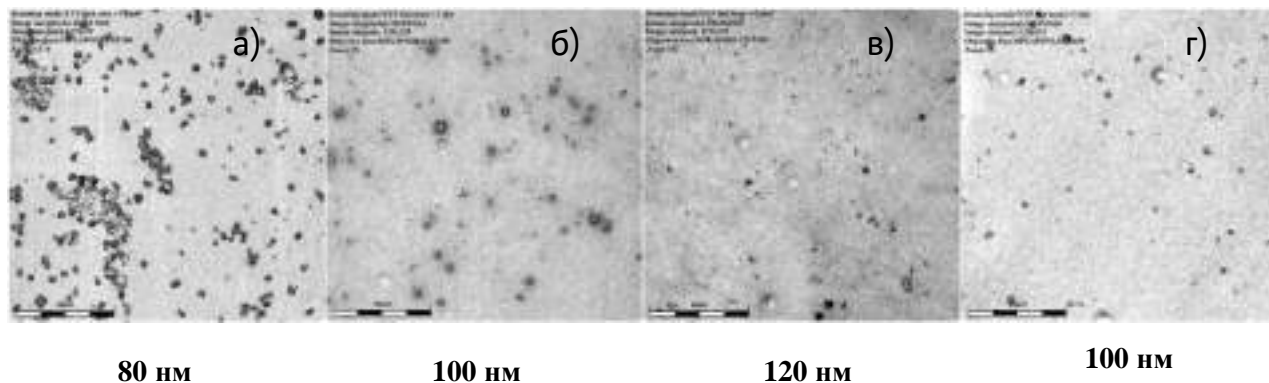


Рисунок 3.16 – Фотографии поверхности оцинкованных образцов с покрытиями, сформированными в растворах без La^{3+} и в растворах при соотношении концентраций $\text{Ce}^{n+}/\text{La}^{3+}$:

- а) 1:0 (3,00 г/л Ce^{n+}); б) 11:1 (2,75 г/л Ce^{n+} и 0,25 г/л La^{3+});
 в) 2:1 (2,00 г/л Ce^{n+} и 1,00 г/л La^{3+}); г) 11:5 (1,75 г/л Ce^{n+} и 1,25 г/л La^{3+}),
 полученные на конфокальном лазерном микроскопе LEXT - OSL 4100

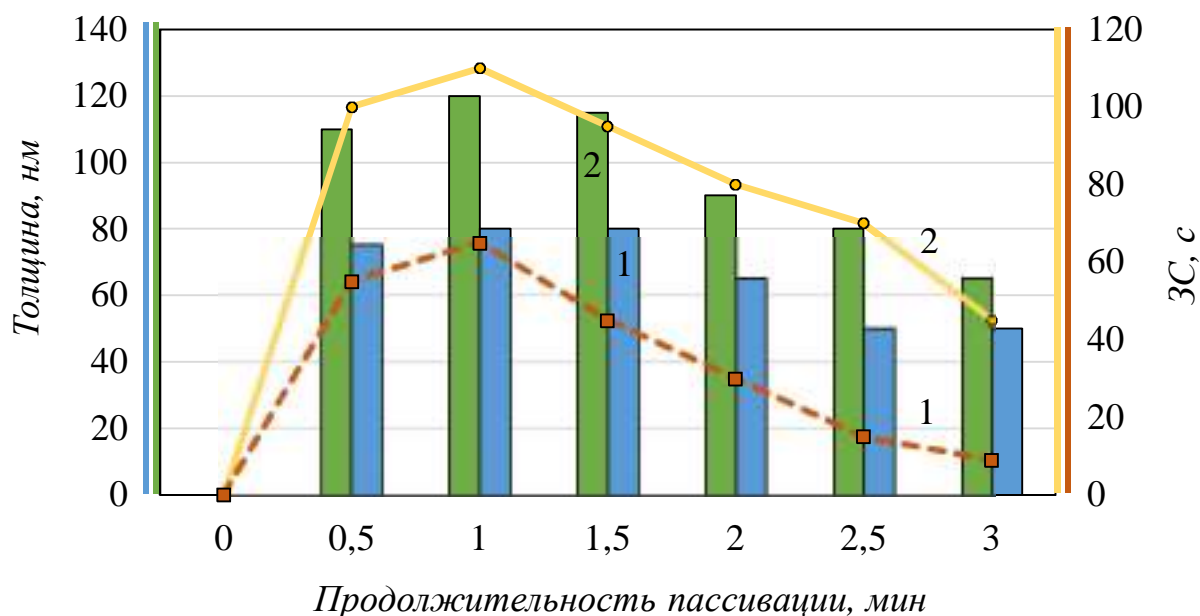


Рисунок 3.17 – Зависимости защитной способности и толщины покрытий, сформированных в (1) церий- и (2) церий-лантансодержащих растворах от продолжительности пассивации

На рисунке 3.18 представлены зависимости толщины и ЗС покрытий, формирующихся в кремнийсодержащих растворах с добавлением 0,3 г/л ОЭДФ и без нее от продолжительности процесса пассивации в них. Установлено, что стабилизация толщины покрытия происходит также через 1 мин процесса пассивации. Введение ОЭДФ в состав раствора пассивации способствовало увеличению толщины формирующихся покрытий с ~250 нм до ~340 нм. Защитная способность Si-содержащих покрытий достигает максимума в интервале от 1 до 2 мин продолжительности процесса пассивации, но потом ЗС начинает снижаться.

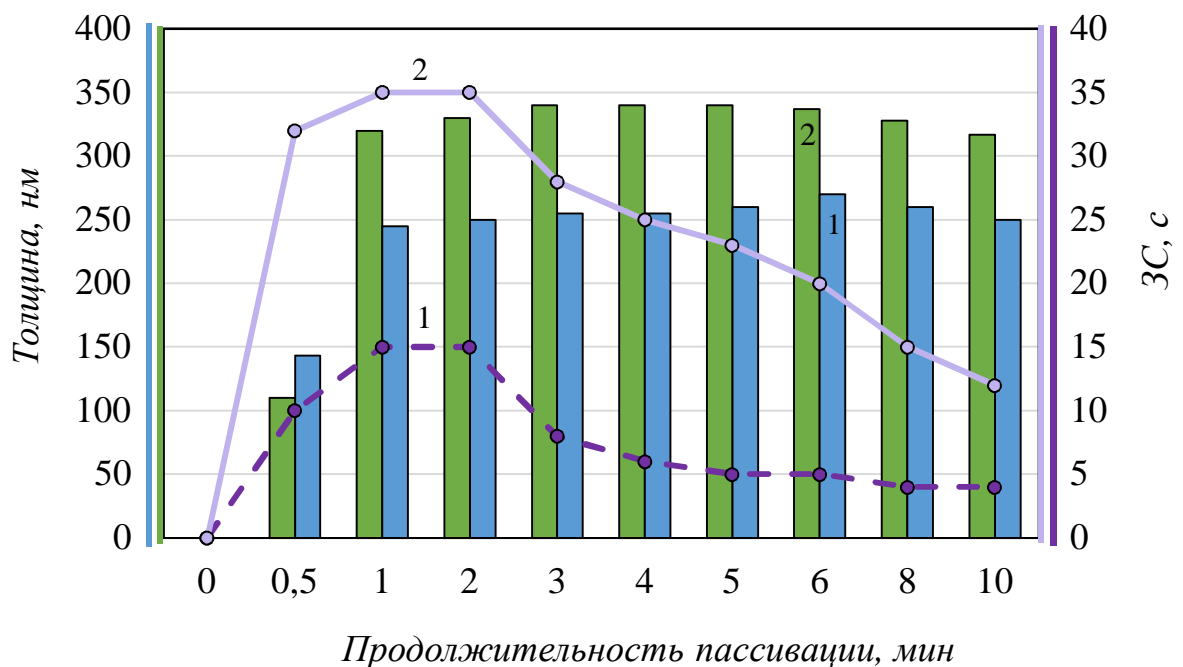


Рисунок 3.18 – Зависимости защитной способности и толщины покрытий, сформированных в кремнийсодержащих растворах от продолжительности пассивации: 1 – без ОЭДФ; 2 – с добавлением 0,3 г/л ОЭДФ

3.4. Исследование стабильности растворов пассивации

3.4.1. Зависимости защитной способности покрытий от природы и концентраций ингибиторов разложения перекиси водорода в растворах пассивации

Разложение перекиси водорода на воду и молекулярный кислород (уравнение 3.1) является характерным свойством этого соединения:



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 с 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.

К ухудшению защитной способности Ce, La- содержащих покрытий не приводит введение в раствор сахарина в количестве до 20 мг/л, сульфата магния до 15 мг/л, пирофосфата натрия до 200 мг/л и лимонной кислоты во всем исследуемом диапазоне концентраций (таблица 3.2). Наряду с этим было установлено, что введение в церий-лантансодержащий раствор пирофосфата приводит к увеличению защитной способности покрытий (с 110 с до 140 с, экспресс метод капли), чего не наблюдалось при введении других опробованных стабилизаторов.

К ухудшению защитной способности Si-содержащих покрытий не приводит введение в раствор сахарина в количестве до 500 мг/л, пирофосфата натрия до 15 мг/л и сульфата магния до 100 мг/л (таблица 3.3). Отмечено также, что введение пирофосфата натрия в кремнийсодержащий раствор пассивации способствует увеличению защитной способности, однако дальнейшее даже незначительное увеличение концентрации стабилизатора снижает ее.

Таблица 3.2 – Зависимости защитной способности церийсодержащих покрытий от природы и концентрации ингибиторов разложения перекиси водорода в растворе пассивации

Ингибитор разложения H ₂ O ₂ , мг/л	Защитная способность, с									
	2	5	10	15	20	50	100	200	500	1000
Сульфат магния	110	110	110	100	90	80	80	75	70	70
Пирофосфат натрия/калия	110	110	110	115	125	130	140	135	80	65
Сахарин	115	130	133	135	130	105	95	85	80	80
Салициловая кислота	110	105	95	90	85	85	80	75	65	60
Лимонная кислота	110	110	110	110	110	110	115	115	115	115
Глицин	115	125	130	125	120	110	110	95	90	90
Таурин	110	90	85	80	80	75	65	60	60	60

Таблица 3.3 – Зависимости защитной способности кремнийсодержащих покрытий от природы и концентрации ингибиторов разложения перекиси водорода в растворе пассивации

Ингибитор разложения H ₂ O ₂ , мг/л	Защитная способность, с									
	2	5	10	15	20	50	100	200	500	1000
Сульфат магния	35	35	38	38	39	37	37	34	29	25
Пирофосфат натрия/калия	35	39	42	42	37	33	31	30	27	25
Сахарин	32	32	34	34	36	40	45	48	40	34
Салициловая кислота	35	32	32	30	30	27	24	19	18	18
Лимонная кислота	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Глицин	35	33	32	30	30	23	25	18	17	13
Таурин	35	35	30	28	26	24	19	17	15	15

3.4.2. Зависимости содержания перекиси водорода в растворах пассивации и защитной способности сформированных в них покрытий от продолжительности их хранения (старения)

Наименьшее снижение защитной способности покрытий и содержания перекиси водорода за 30 дней хранения церий-лантансодержащего раствора наблюдалось после введения в него пирофосфата натрия или калия (до 100 мг/л) (рисунок 3.19 и 3.20). За 25 дней старения раствора без стабилизатора концентрация перекиси водорода уменьшилась на 96%. В растворе, содержащем 100 мг/л пирофосфата натрия или калия, концентрация перекиси водорода снизилась на 75%. Снижение концентрации перекиси водорода в Ce-La-содержащем растворе, содержащем 100 мг/л пирофосфата натрия до минимально-допустимого значения (1,5 г/л), не приводящему к ухудшению защитных характеристик покрытий, происходит на 12-й день его хранения.

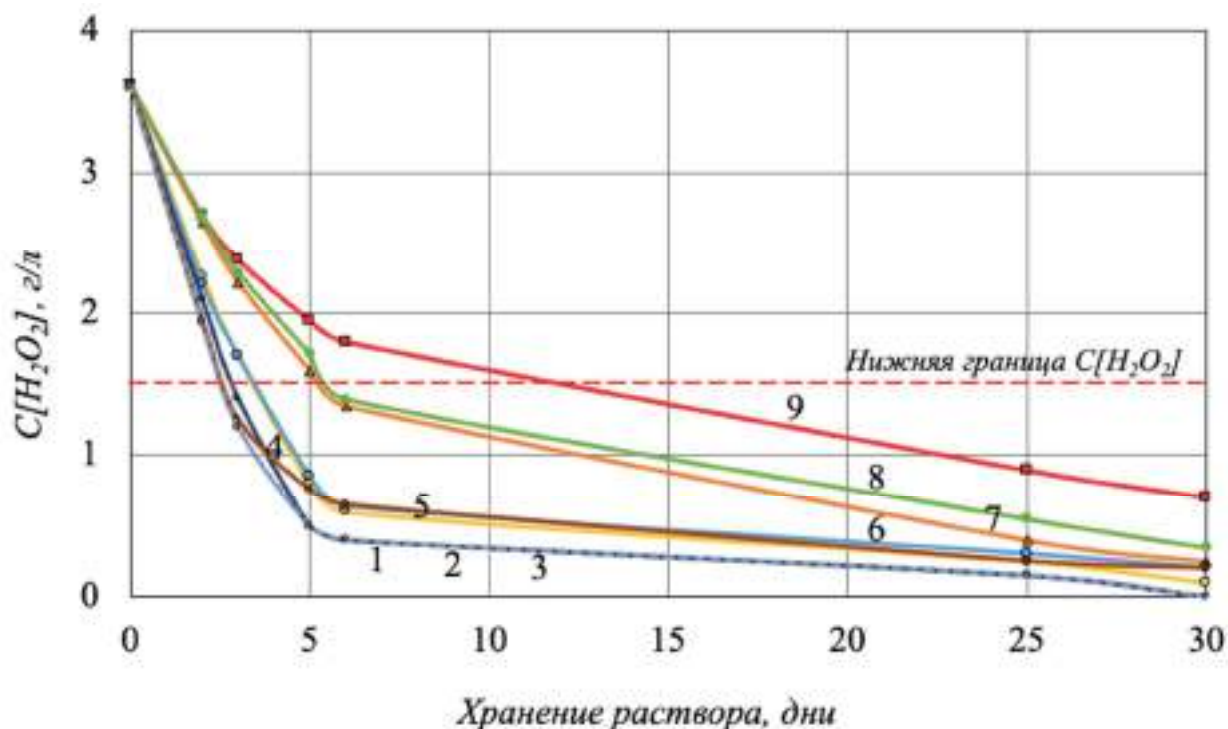


Рисунок 3.19 – Изменение содержания перекиси водорода в Ce-La-содержащем растворе при его старении: 1 – без стабилизатора, 2 – MgSO₄ (10 мг/л), 3 – C₂H₅NO₂ (10 мг/л), 4 – C₆H₈O₇ (100 мг/л), 5 – C₇H₅NO₃S (5 мг/л), 6 – C₇H₅NO₃S (20 мг/л), 7 – Na₄P₂O₇ (50 мг/л), 8 – Na₄P₂O₇(80 мг/л) + C₇H₅NO₃S (10 мг/л), 9 – Na₄P₂O₇ (100 мг/л)

В Се- La-содержащем растворе без стабилизаторов подобное снижение концентрации H_2O_2 зафиксировали через 2,5 дня хранения раствора. Установлено, что введение пирофосфата натрия в раствор для формирования пассивирующих конверсионных церийсодержащих покрытий увеличивает стабильность раствора в 5 раз.

Наименьшее разложение перекиси водорода при старении кремнийсодержащего раствора наблюдалось при совместном введении 500 мг/л сахарина и 4мг/л пирофосфата калия/натрия (рисунок 3.21). За 25 дней хранения раствора без стабилизаторов концентрация перекиси уменьшилась на 48%, а при использовании комбинированного стабилизатора (пирофосфат + сахарин) на 13%. Снижение концентрации перекиси водорода в Si-содержащем растворе, содержащем комбинированный стабилизатор (пирофосфат + сахарин) до минимально-допустимого значения (7,5 г/л), не приводящему к ухудшению защитных характеристик покрытий, происходит на 63-й день его хранения. В Si-содержащем растворе без стабилизаторов подобное снижение концентрации H_2O_2 зафиксировали через 11 дней хранения раствора. Установлено, что совместное введение 500 мг/л сахарина и 4мг/л пирофосфата калия/натрия в раствор для формирования пассивирующих конверсионных кремнийсодержащих покрытий увеличивает стабильность раствора почти в 6 раз.

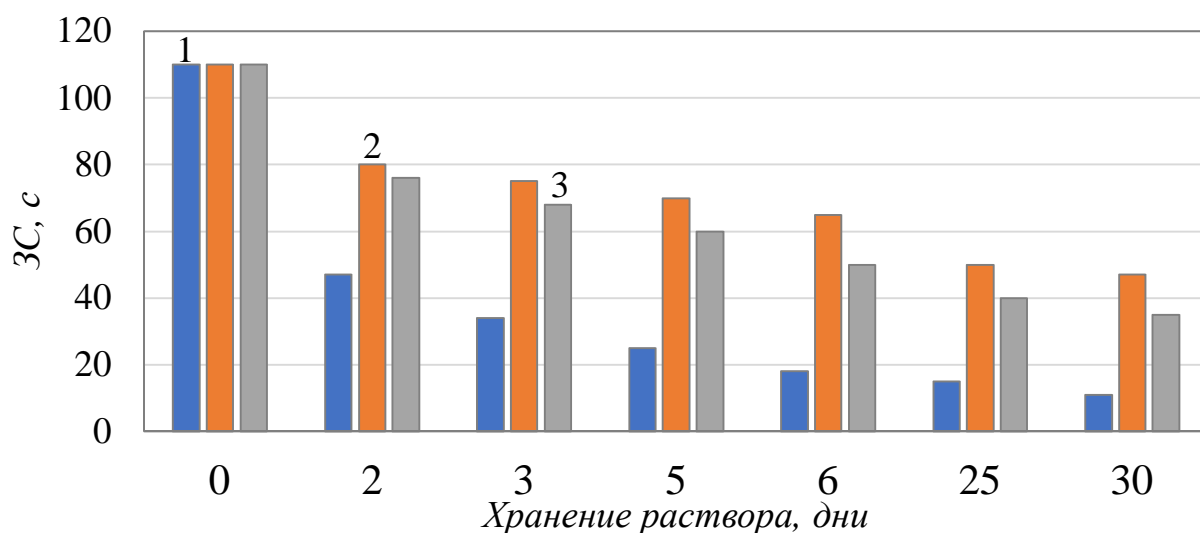


Рисунок 3.20 – Зависимости защитной способности Се-La-содержащих покрытий от продолжительности хранения растворов пассивации:

1 – без стабилизатора; 2 – $Na_4P_2O_7$ (100 мг/л);

3 – $Na_4P_2O_7$ (80 мг/л) + $C_7H_5NO_3S$ (10 мг/л)

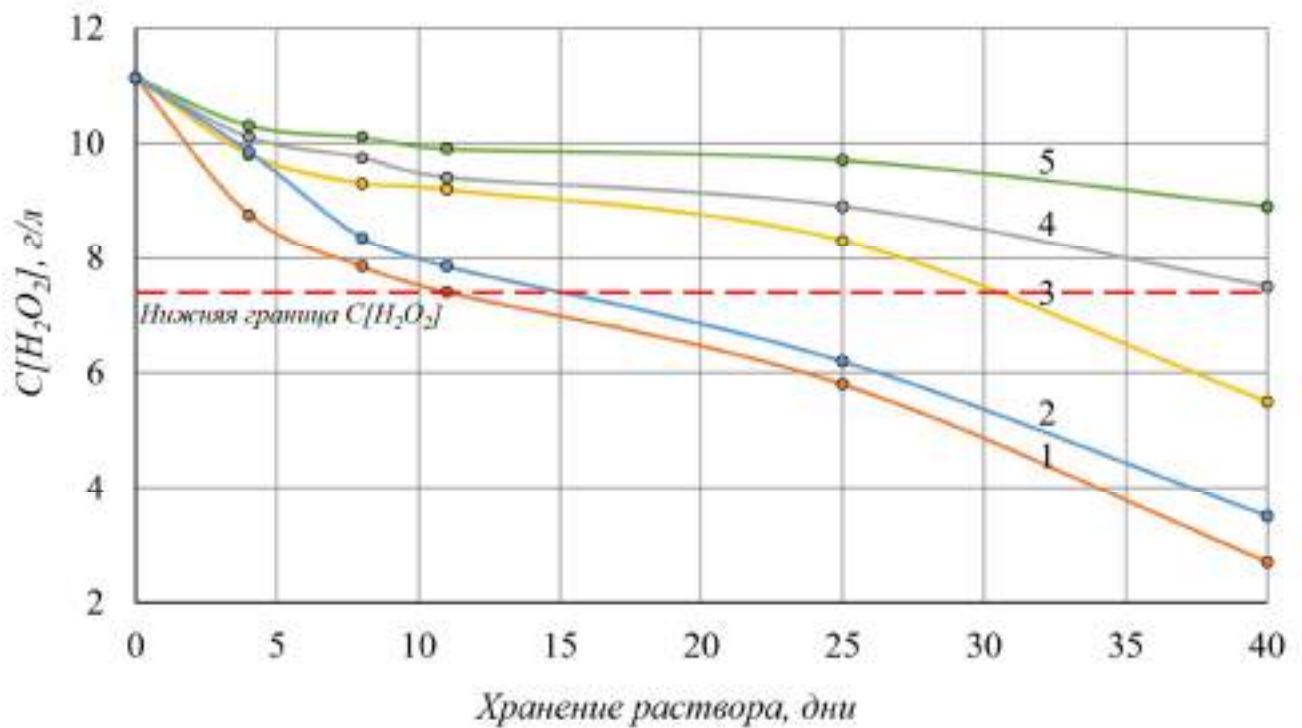


Рисунок 3.21 – Изменение содержания перекиси водорода в кремнийсодержащем растворе при его старении:

- 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)

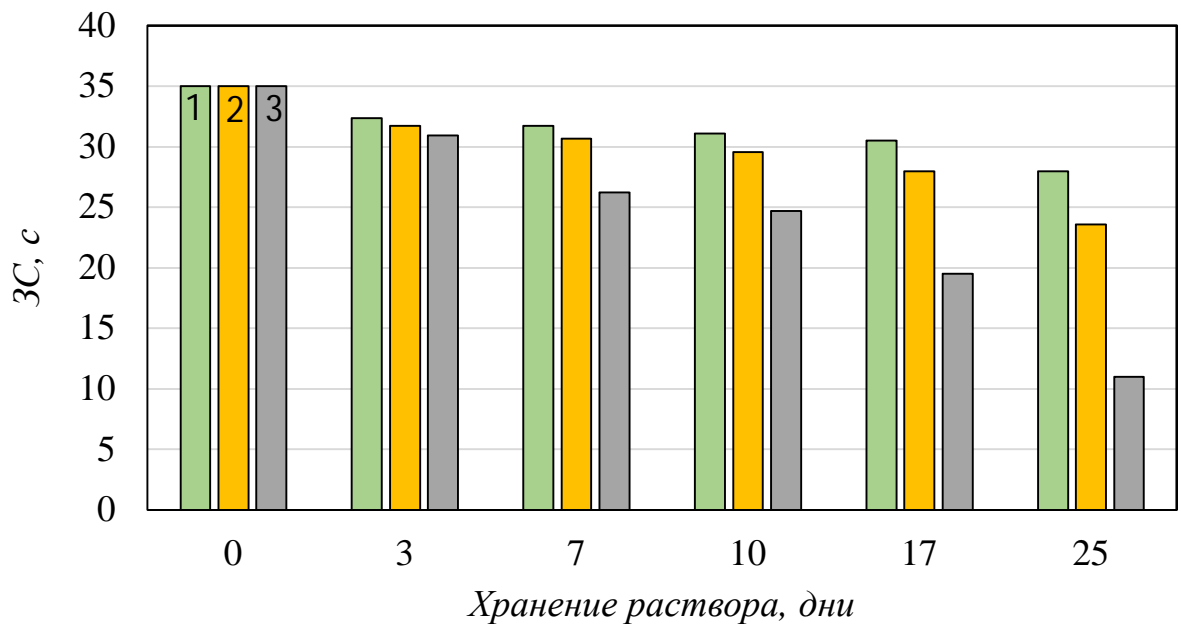


Рисунок 3.22 – Зависимости защитной способности кремнийсодержащих покрытий от продолжительности хранения растворов пассивации:

- 1 – $C_7H_5NO_3S$ (50 мг/л) + $Na_4P_2O_7$ (5 мг/л), 2 – $C_7H_5NO_3S$, 3 – без стабилизатора

3.5. Определение химического состава покрытий (РФЭС) и возможные механизмы их формирования

Обзорные РФЭ спектры церий-лантансодержащих покрытий выявили наличие в покрытии соединений церия, лантана, цинка и кислорода. Индивидуальные спектры Ce3d (882,8 эВ) и La3d (834,5 эВ) показали, что покрытие содержит соединения церия четырехвалентного и соединения лантана трехвалентного (рисунок 3.23 и 3.24). Индивидуальный спектр кислорода O1s (рисунок 3.25) показал наличие таких соединений в покрытии, как: оксид лантана (III) (530,0 эВ), оксид церия (IV) (529,5 эВ), гидроксид церия (IV) (531,4 эВ), оксид цинка (529,6 эВ), гидроксид цинка (531,6 эВ), вода (533,6 эВ). Индивидуальный спектр цинка подтвердил присутствие цинка в конверсионном покрытии в виде оксида и гидроксида (рисунок 3.26). Количественный состав, полученный по данным фотоэлектронного спектра образца с церий-лантансодержащим покрытием представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Атомный состав церий-лантансодержащего покрытия

Пик ФЭС	Соединение	Энергия связи, эВ	Атомный %	
O1s	Ce(OH) ₄	531,4	24,83	66,24
	CeO ₂	529,5	13,08	
	Zn(OH) ₂	531,5	9,49	
	H ₂ O	533,6	6,76	
	ZnO	529,6	6,10	
	La ₂ O ₃	530	5,98	
Zn2p3	Zn(OH) ₂	499	7,60	13,72
	ZnO	496,4	6,12	
Ce3d	Ce ⁴⁺	882,8	11,90	14,17
	Ce ³⁺	884,2	2,27	
La3d5	La ₂ O ₃	834,5	5,87	5,87

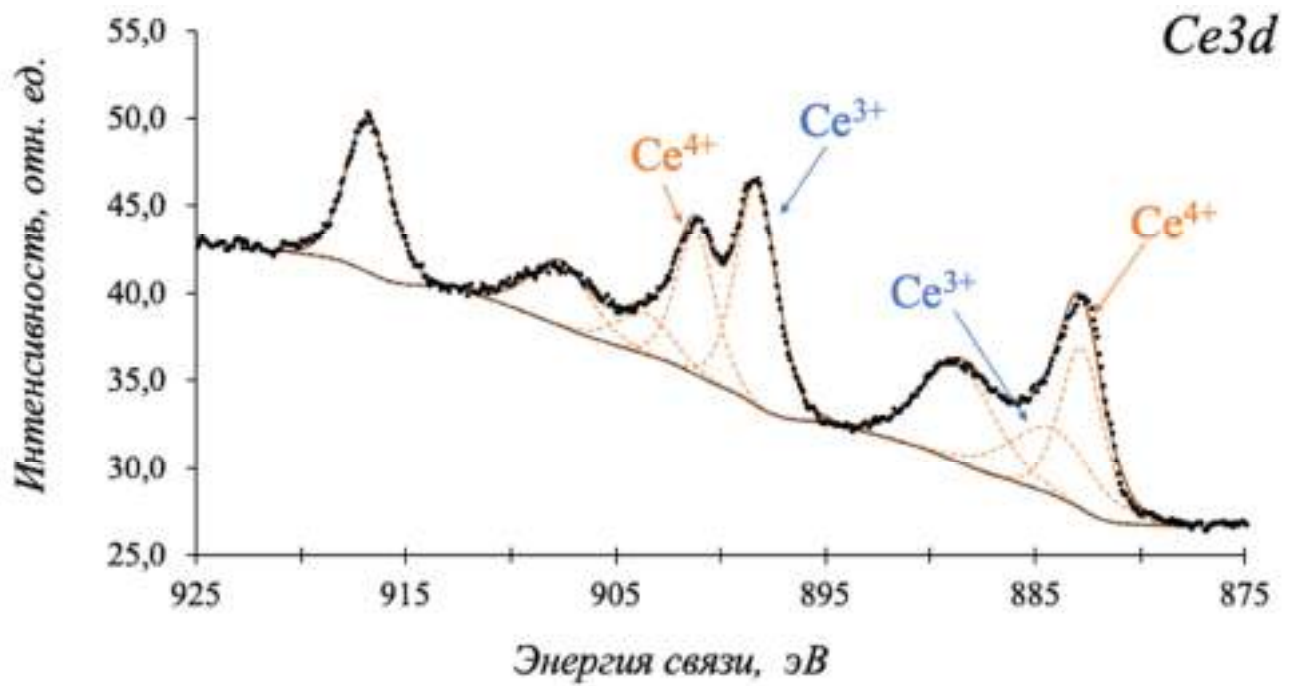


Рисунок 3.23 – Индивидуальный спектр церия (Ce3d) в церий-лантансодержащем покрытии

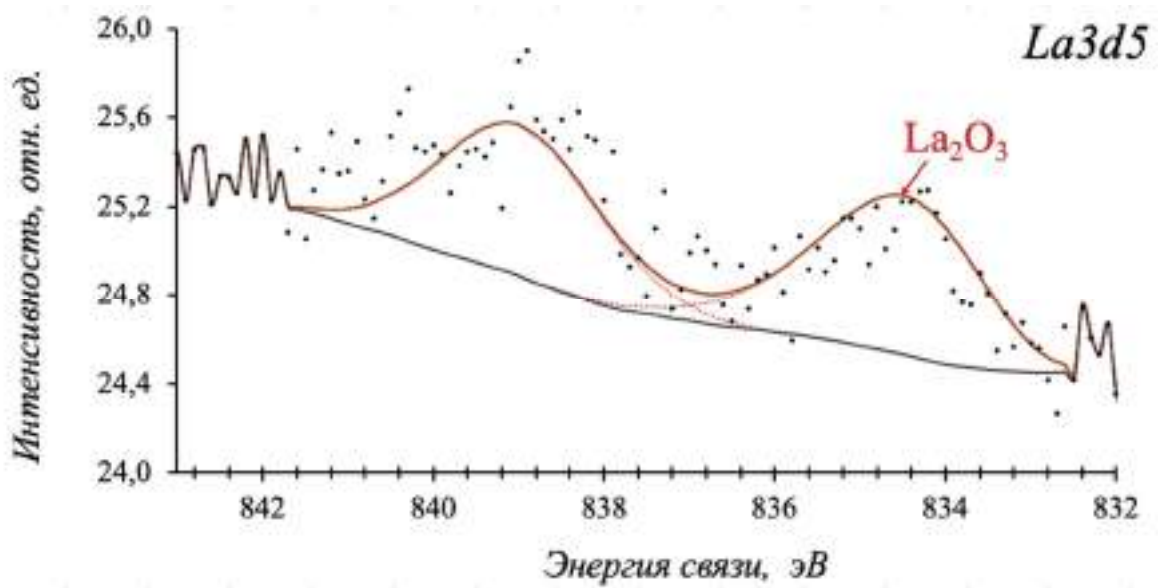


Рисунок 3.24 – Индивидуальный спектр лантана (La3d5) в церий-лантансодержащем покрытии

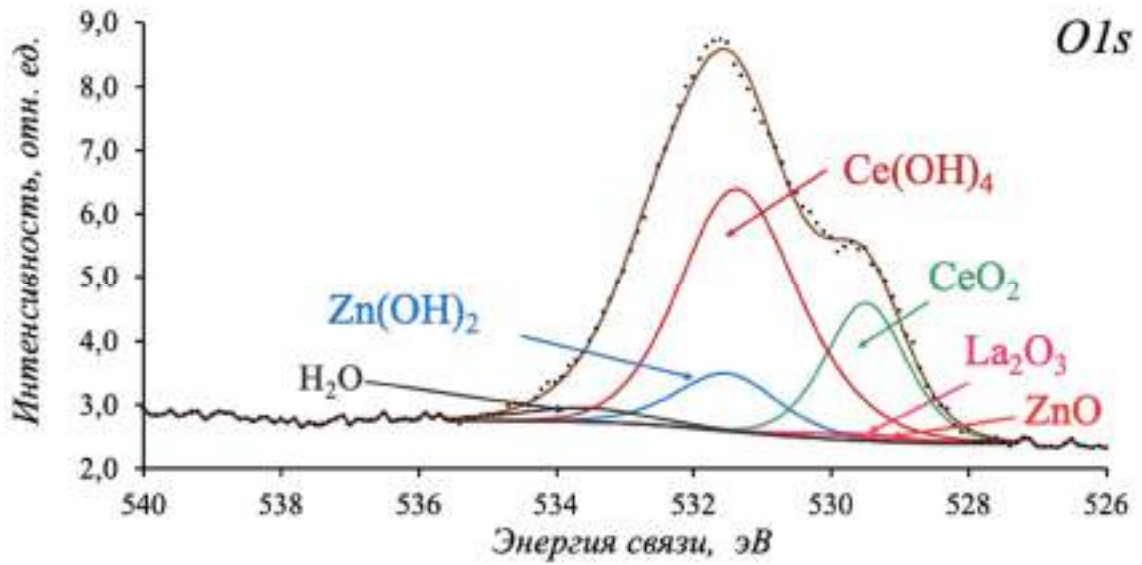


Рисунок 3.25 – Индивидуальный спектр кислорода (O1s) в церий-лантансодержащем покрытии

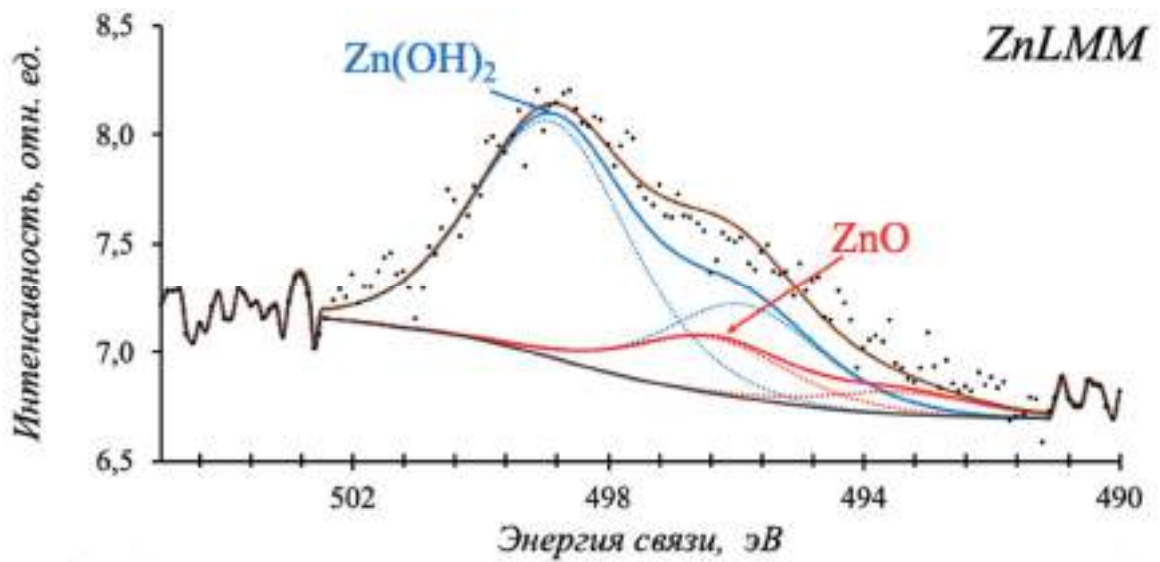


Рисунок 3.26 – Индивидуальный спектр цинка (ZnLMM) в церий-лантансодержащем покрытии

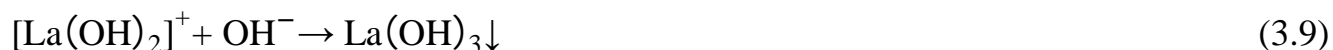
С учетом этого можно предположить, что в процессе формирования покрытия в церий-лантансодержащем растворе происходит частичное растворение цинковой основы и подщелачивание раствора на границе раздела фаз (3.2 – 3.4):



В присутствии перекиси водорода в растворе часть ионов Ce^{3+} окисляется:



При достижении значения рН гидратообразования на границе раздела фаз присутствующие в растворе соединения Ce^{4+} , Ce^{3+} и La^{3+} образуют соответствующие гидроксиды (3.7 – 3.10):



При последующей сушке происходит частичное обезвоживание гидроксидов, содержащихся в покрытии (3.11 – 3.14):



Таким образом, покрытие состоит из оксидов и гидроксидов цинка, лантана и церия (III и IV).

Исследован химический состав формирующихся кремнийсодержащих покрытий. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр покрытия, сформированного в кремнийсодержащем растворе, показал наличие в покрытии кислорода, углерода, цинка, фосфора и кремния (рисунок 3.27). Элементный состав, полученный по данным фотоэлектронного спектра образца с кремнийсодержащим покрытием представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Элементный состав кремнийсодержащего покрытия

Пик ФЭС	Соединение	Энергия связи, эВ	Атомный %	
C1s	C-C	285,00	15,85	24,65
	C-O	286,80	3,85	
	C(O)O	288,80	1,44	
	CP	284,00	3,51	
O1s	C=O	532,00	0,72	49,81
	C-O	533,10	2,64	
	P=O	531,00	7,05	
	P-O	532,00	19,52	
	SiOH	531,50	5,02	
	Si-O-Si	532,70	12,62	
	H2O	533,90	2,24	
P2p	P2p	133,30	7,05	7,05
Si2p	Si2p	102,70	5,03	5,03
ZnLMM	ZnOP	500,10	8,41	13,46

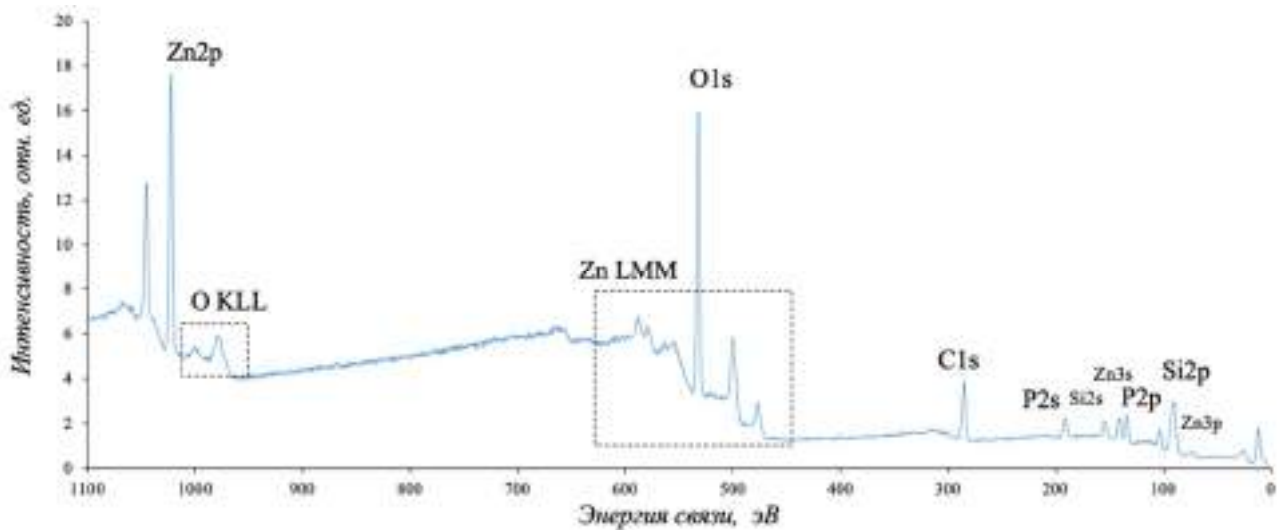


Рисунок 3.27 – Обзорный РФЭ спектр кремнийсодержащего покрытия

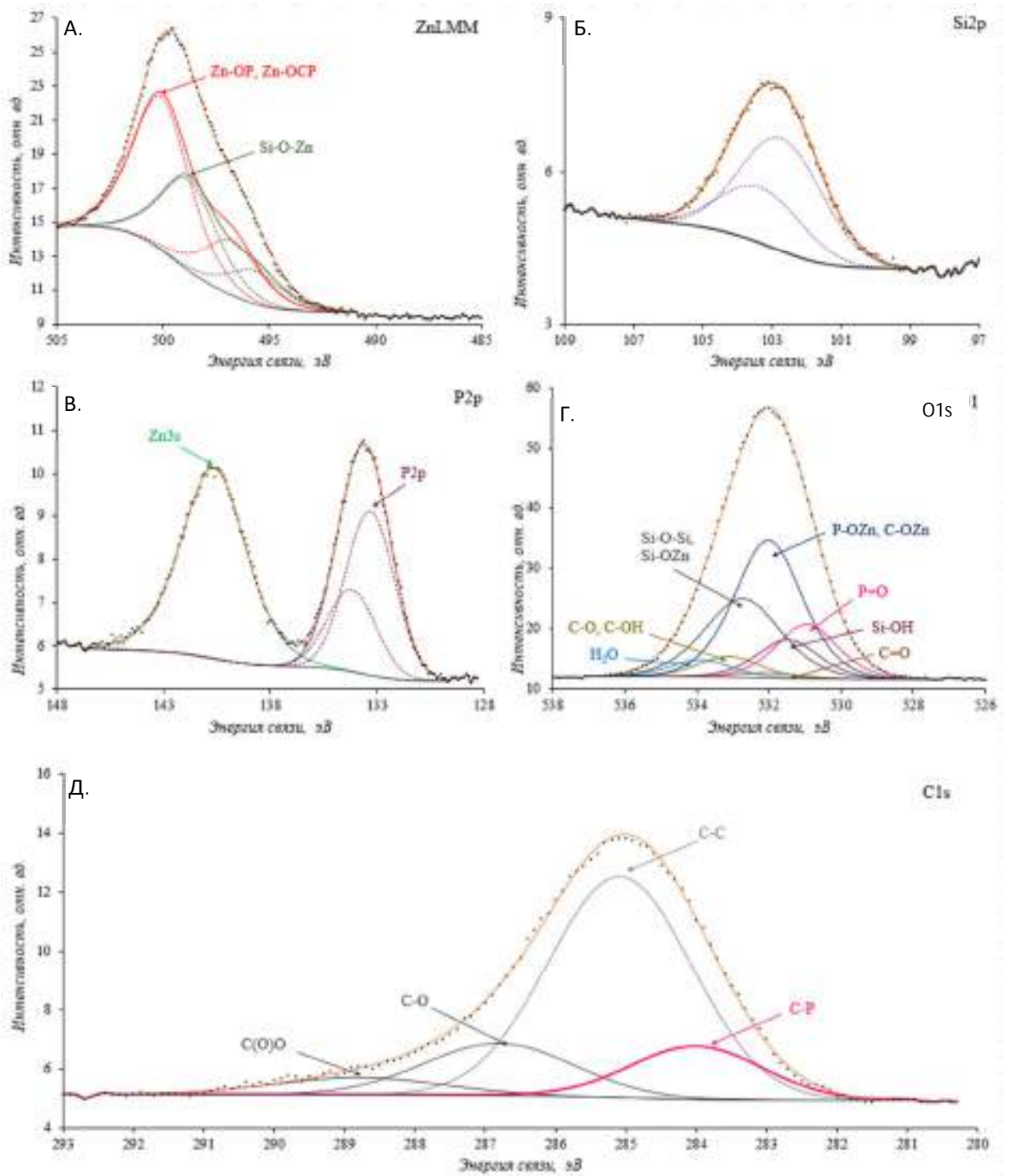
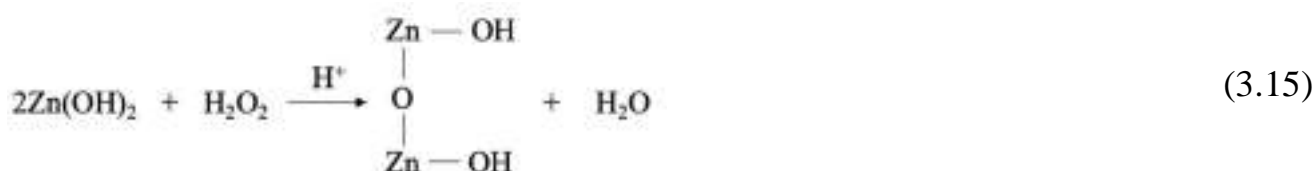


Рисунок 3.28 – Индивидуальные РФЭ спектры элементов в Si-содержащем покрытии: А. цинка (ZnLMM); Б. кремния (Si2p); В. фосфора (P2p); Г. кислорода (O1s); Д. углерода (C1s)

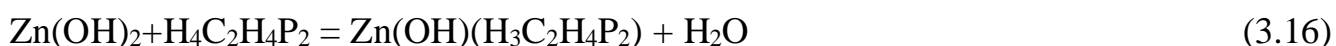
Из индивидуальных спектров цинка (рисунок 3.28-А), кремния (рисунок 3.28-Б) фосфора (рисунок 3.28-В), кислорода (рисунок 3.27-Г) и углерода (рисунок 3.28-Д) видно, что кремний включается в покрытие в виде соединения имеющего в своем составе связи Si-O-H (531,50 эВ), Si-O-Si (532,70 эВ) и Zn-O-Si (498,80 эВ), фосфор присутствует в покрытии в виде основного фосфоната цинка (500,10 эВ).

По результатам РФЭ спектроскопии можно предположить, что механизм формирования кремнийсодержащего покрытия описывается реакциями окисления цинка (3.2 – 3.4), восстановления перекиси водорода в результате чего происходит подщелачивание раствора на границе раздела фаз.

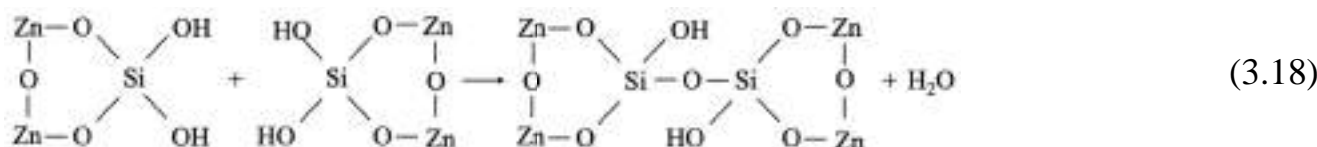
Образующиеся вследствие окисления основы гидроксиды цинка могут реагировать с перекисью водорода с образованием оксигидрата цинка:



Возможно, гидроксиды цинка вступают в реакцию с ОЭДФ кислотой с образованием основной соли дифосфоновой кислоты (уравнение 3.16):



Образовавшийся оксигидрат цинка взаимодействует с ионами SiO_4^{4-} , в результате чего по реакциям 3.17 и 3.18 может формироваться силикатный полимер на цинковой поверхности:



3.6. Внешний вид, структура и толщина покрытий

Для оценки характеристик и свойств покрытий, сформированных в церийсодержащем растворе пассивации с содержанием Се 3,0 г/л, в церий-лантансодержащем растворе пассивации с суммарным содержанием РЗМ 3 г/л (Се 2,0 г/л + La 1, 0 г/л), и в кремнийсодержащем растворе, их сравнивали с радужными хроматными покрытиями полученными в растворе широко используемой на предприятиях РФ композиции ЦКН-23. Цвет церийсодержащих и церий-лантансодержащих – желтый, кремнийсодержащих – практически бесцветный с радужным отливом (рис 3.29).

Исследования структуры покрытий с применением сканирующих лазерного конфокального (рисунок 3.30) и электронного (рисунок 3.31) микроскопов показали, что хроматное и церий-лантансодержащее покрытие обладают мелкокристаллической структурой, в то время как кремнийсодержащее покрытие характеризуется аморфной структурой, что согласуется с предполагаемым механизмом их формирования.



Рисунок 3.29 – Фотографии оцинкованных гаек после пассивации в растворах: а) церийсодержащем, б) – кремнийсодержащем

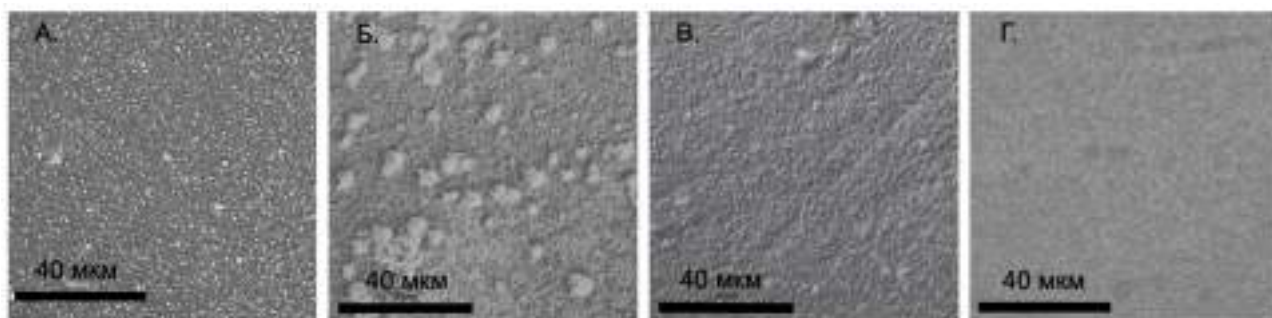


Рисунок 3.30 – Фотографии поверхности оцинкованных образцов после пассивации в растворах: А. ЦКН-23, Б. церийсодержащем, В. церий-лантансодержащем, Г. Кремнийсодержащем, полученные на лазерном конфокальном микроскопе

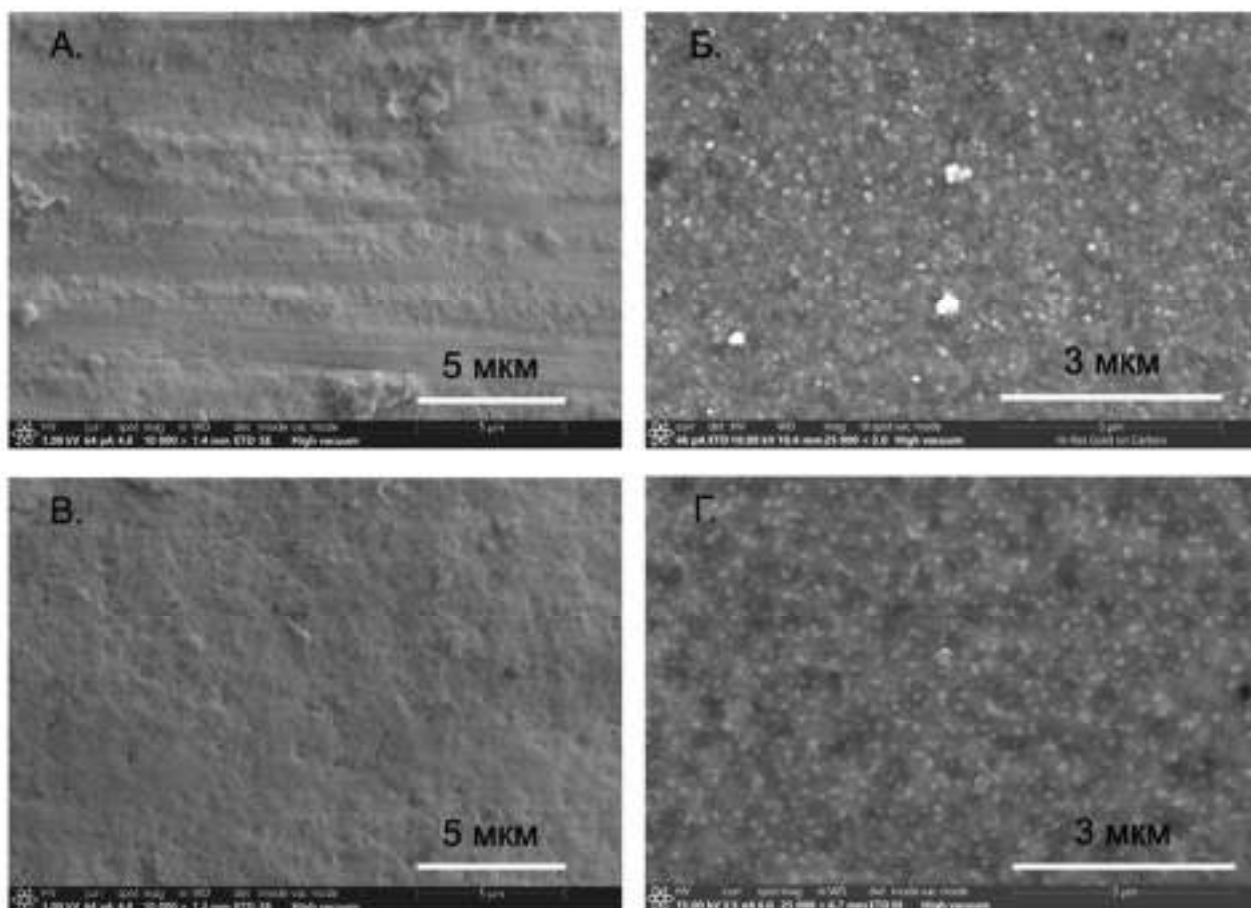


Рисунок 3.31 – Фотографии поверхности оцинкованных образцов после пассивации в растворах: А, Б. церий-лантансодержащем, В, Г. кремнийсодержащем, полученные на СЭМ

Эллипсометрическим методом было определено, что толщина церийсодержащих покрытий составляет 75-85 нм, церий-лантансодержащих 110-120 нм, а кремнийсодержащих – 320-330 нм. Толщина данных покрытий существенно меньше толщины радужных хроматных слоев (до 1000 нм). Массу пассивирующих покрытий ($m_{\text{ПК}}$) и массу стравившегося металла цинка ($m_{\text{стр}}$) определяли гравиметрически. 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.

3.7. Способность конверсионных покрытий на поверхности гальванически оцинкованной стали к самозалечиванию.

Возможный механизм процесса самозалечивания

Для оценки способности покрытий к самозалечиванию анализировали изменения внешнего вида и химического состава покрытий внутри дефектов на поверхности образцов до и после коррозионных испытаний.

Объектом сравнения при исследовании способности к самозалечиванию служило радужное хроматное покрытие на поверхности оцинкованной стали, сформированное в растворе 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, полученные на сканирующем электронном микроскопе до и после 24 ч испытаний в 0,003 М растворе NaCl, как и ожидалось, подтвердили, способность к саморегенерации хроматных пленок– продукты коррозии цинка в царапинах отсутствовали, внешний вид царапин не изменился (рисунок 3.32).

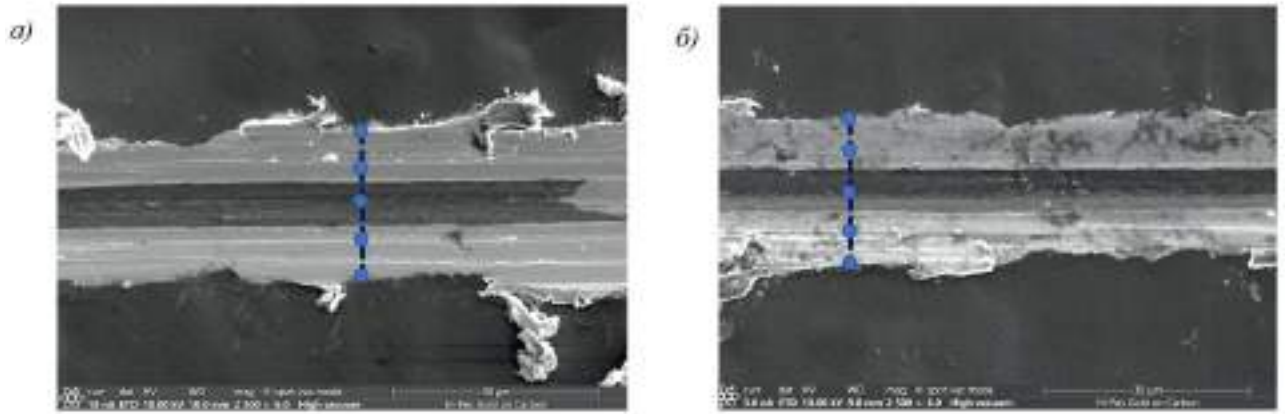


Рисунок 3.32 – Фотографии царапин на хроматном покрытии до (а) и после(б) 24 ч испытаний в 0,003 М NaCl

Результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) в пяти точках, расположенных на линиях, перпендикулярных царапине, показали значительное увеличение содержания хрома в царапине относительно исходного содержания до проведения испытаний (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Результаты РСМА, % масс. (хроматное покрытие)

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

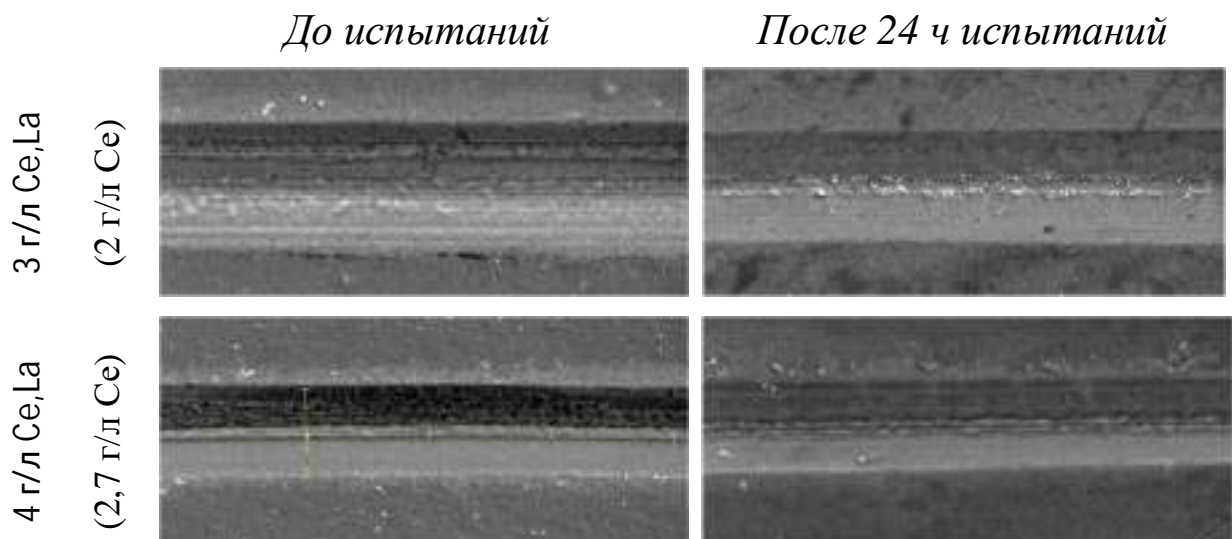


Рисунок 3.33 – СЭМ-фотографии царапин на образцах с церий-лантансодержащим покрытием до и после испытаний на самозалечивание

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. Поверхность царапин 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 (рисунок 3.33). 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 содержанием церия в царапине после самозалечивания покрытия, сформированного в растворе с суммарной концентрацией РЗМ 4 г/л.

За изменением геометрических размеров царапин наблюдали по трехмерным фотографиям одного и того же участка до и после коррозионных испытаний в 0,003М растворе NaCl и профилограммам их поперечного сечения. У образца, сформированного в церий-лантансодержащем растворе, отмечено полное отсутствие изменений ширины и глубины царапины, указывающее на высокую защиту ее от коррозии вновь образовавшимся покрытием (рисунок 3.34).

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

В наиболее глубоких местах отпечатков глубиной как 2,5 мкм, так и 9,4 мкм с хроматным покрытием наблюдалось образование зародышей продуктов коррозии цинка после 24 ч испытаний, которые увеличиваются в размерах через 72 ч, в то время как внешний вид боковых стенок пирамидальных отпечатков сохранился (рисунок 3.35). Результаты РСМА образцов с хроматным покрытием после ускоренных испытаний на самозалечивание, отраженные в таблицах 3.7 и 3.8, показали увеличение содержания хрома на 300% в самой глубокой точке отпечатков, нанесенных при различной нагрузке (глубина 2,5 мкм и 9,4 мкм), содержание цинка незначительно снизилось в обоих случаях.

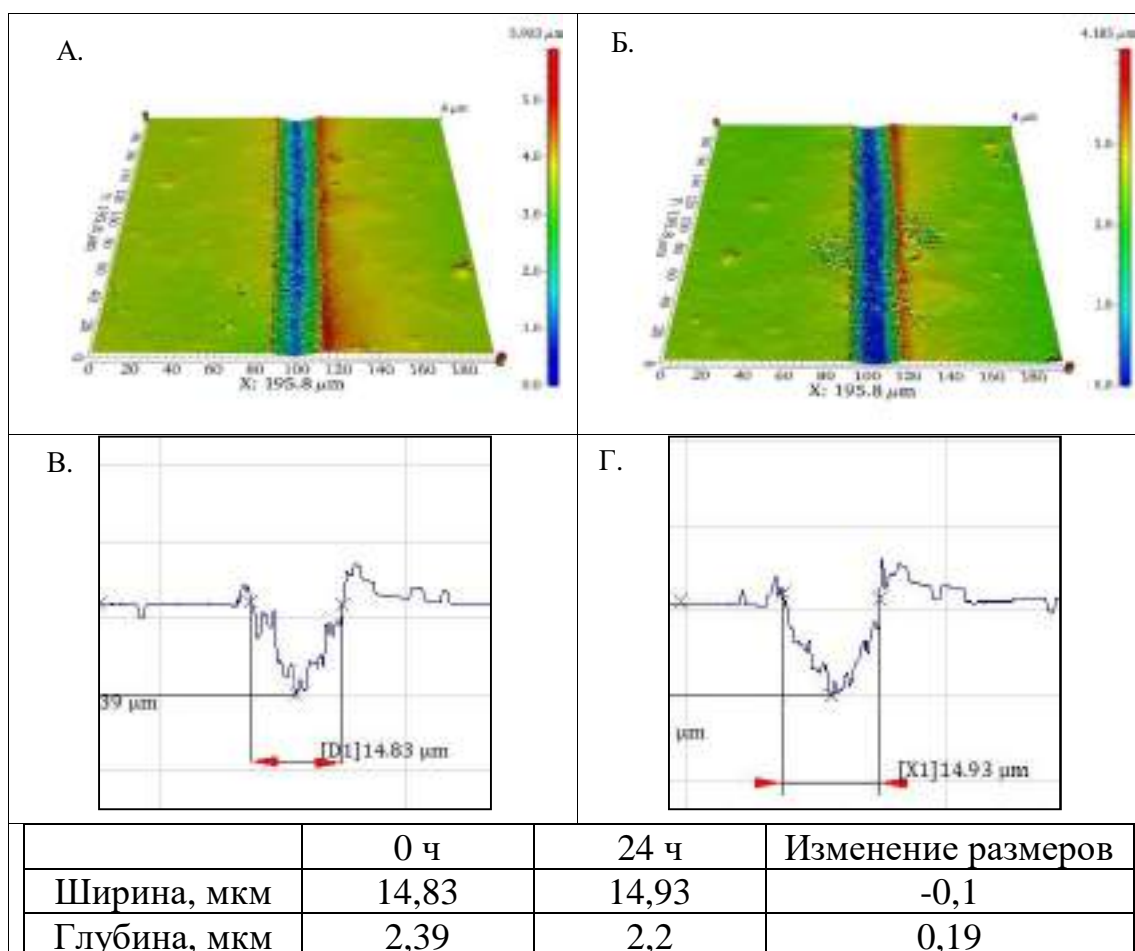


Рисунок 3.34 – 3D-фотографии (А, Б) царапин и профилограммы их поперечного сечения (В, Г) на образцах с церий-лантансодержащим покрытием до (А, В) и после (Б, Д) коррозионных испытаний на самозалечивание

После 24 ч коррозионных испытаний образцов с хроматным покрытием усредненное содержание хрома по всей площади отпечатка увеличилось на 78-90%. После 72 ч коррозионных испытаний содержание хрома по всей площади отпечатка увеличилось еще на 29% для маленького отпечатка (глубина 2,5 мкм), и на 4,0% на поверхности отпечатка глубиной 9,4 мкм.

Внешний вид отпечатков различной глубины на образце с церий-лантансодержащим покрытием за 24 ч испытаний не изменился, так же, как и профиль поперечного сечения царапины, что свидетельствует о наличии защитной барьерной пленки на их поверхности (рисунок 3.36). Результаты РСМА, отраженные в таблицах 3.9 и 3.10, показали резкое увеличение содержания церия (+800% от исходного состава в исследуемой точке) при постоянстве значений содержания цинка в вершине самого маленького из исследуемых пирамидальных отпечатков (2,5 мкм).

Таблица 3.7 – Результаты РСМА (% масс.) в отпечатке глубиной 2,5 мкм на образце с хроматным покрытием

Элемент	Продолжительность КИ		
	0 ч	24 ч	72 ч
	Точка в глубине отпечатка		
O	1,9 (100%)	2,1 (+11%)	8,1 (+326%)
Cr	0,4 (100%)	0,5 (+25%)	1,6 (+300 %)
Fe	1,6 (100%)	1,5 (-6%)	1,9 (+19%)
Zn	96,2 (100%)	95,9 (-0,3%)	88,3 (-8,0%)
	Точка в середине боковой грани отпечатка		
O	7,4 (100%)	9,1 (+23%)	9,5 (+32%)
Cr	2,0 (100%)	4,2 (+110%)	3,0 (+50%)
Fe	1,4 (100%)	1,3 (-7%)	1,8 (+14%)
Zn	89,2 (100%)	85,4 (-4%)	85,4 (-4%)

Таблица 3.8 – Результаты РСМА (% масс.) в отпечатке глубиной 10,3 мкм на образце с хроматным покрытием

Элемент	Продолжительность КИ		
	0 ч	24 ч	72 ч
	Точка в глубине отпечатка		
O	1,7 (100%)	14,1 (+729%)	27,6 (+1524%)
Cr	0,2 (100%)	0,8 (+300%)	0,8 (+300%)
Fe	1,5 (100%)	1,3 (+19%)	1,5 (0%)
Zn	96,6 (100%)	83,8 (-13%)	70,1 (-27%)
	Точка в середине боковой грани отпечатка		
O	7,2 (100%)	7,5 (+4%)	7,7 (+7%)
Cr	2,2 (100%)	2,6 (+18%)	4,1 (+86%)
Fe	1,0 (100%)	1,0 (0%)	1,0 (0%)
Zn	89,5 (100%)	88,9 (-1,0%)	87,1 (-3%)

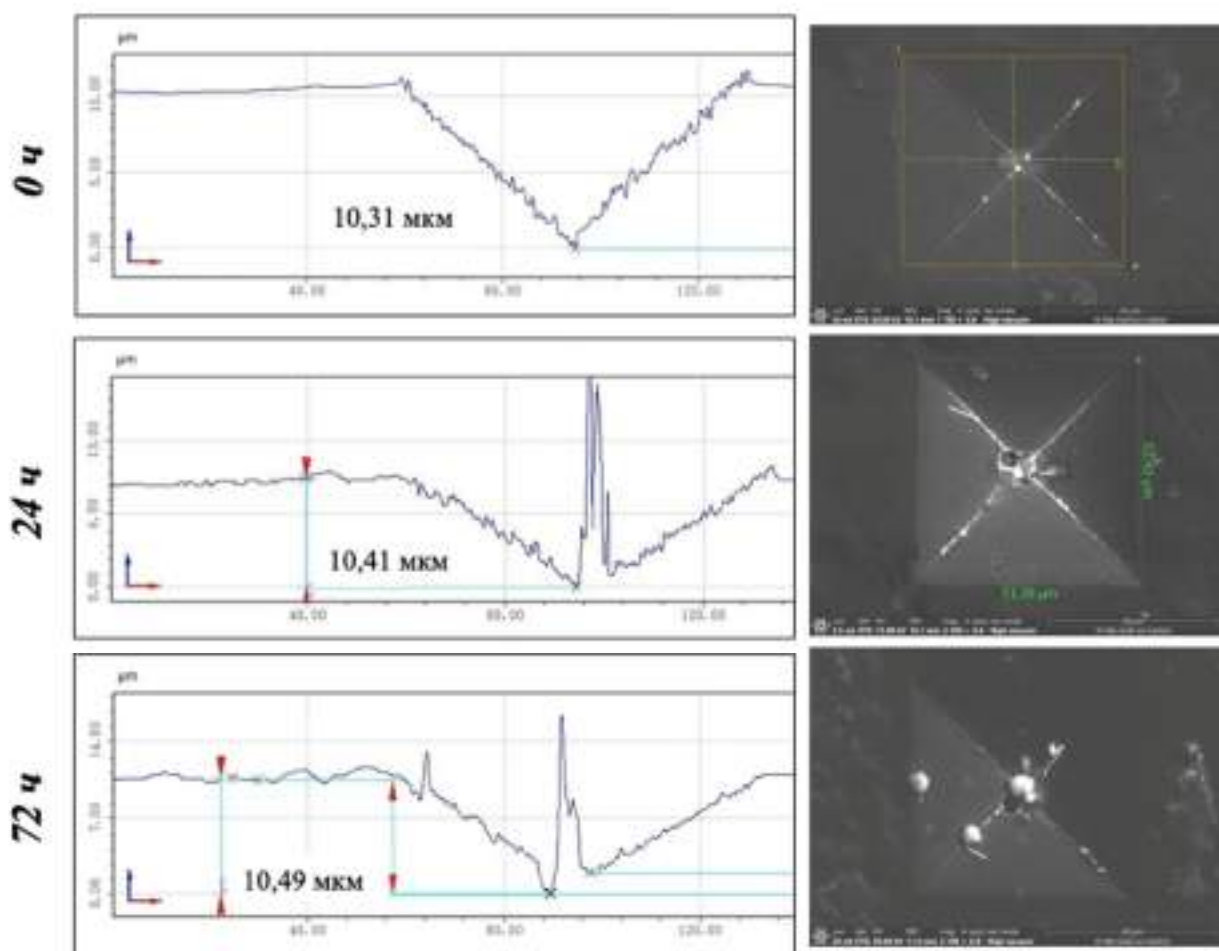


Рисунок 3.35 – Профилограммы поперечного сечения отпечатков глубиной 10,3 мкм и СЭМ-фотографии исследуемого участка с нанесенным дефектом на поверхности образцов с хроматным покрытием

Внешний вид отпечатков различной глубины на образце с церий-лантансодержащим покрытием за 24 ч испытаний не изменился, так же, как и профиль поперечного сечения царапины, что свидетельствует о наличии защитной барьерной пленки на их поверхности (рисунок 3.35). Результаты РСМА, отраженные в таблицах 3.7 и 3.8, показали резкое увеличение содержания церия (+800% от исходного состава в исследуемой точке) при постоянстве значений содержания цинка в вершине самого маленького из исследуемых пирамидальных отпечатков (2,5 мкм).

В точке, расположенной по центру боковой грани отпечатка содержание РЗМ увеличивается через 24 ч испытаний, но не так сильно (+8% церия). После 72 ч выдержки в коррозионной среде NaCl отпечаток глубиной 2,5 мкм начал частично заполняться продуктами коррозии цинка.

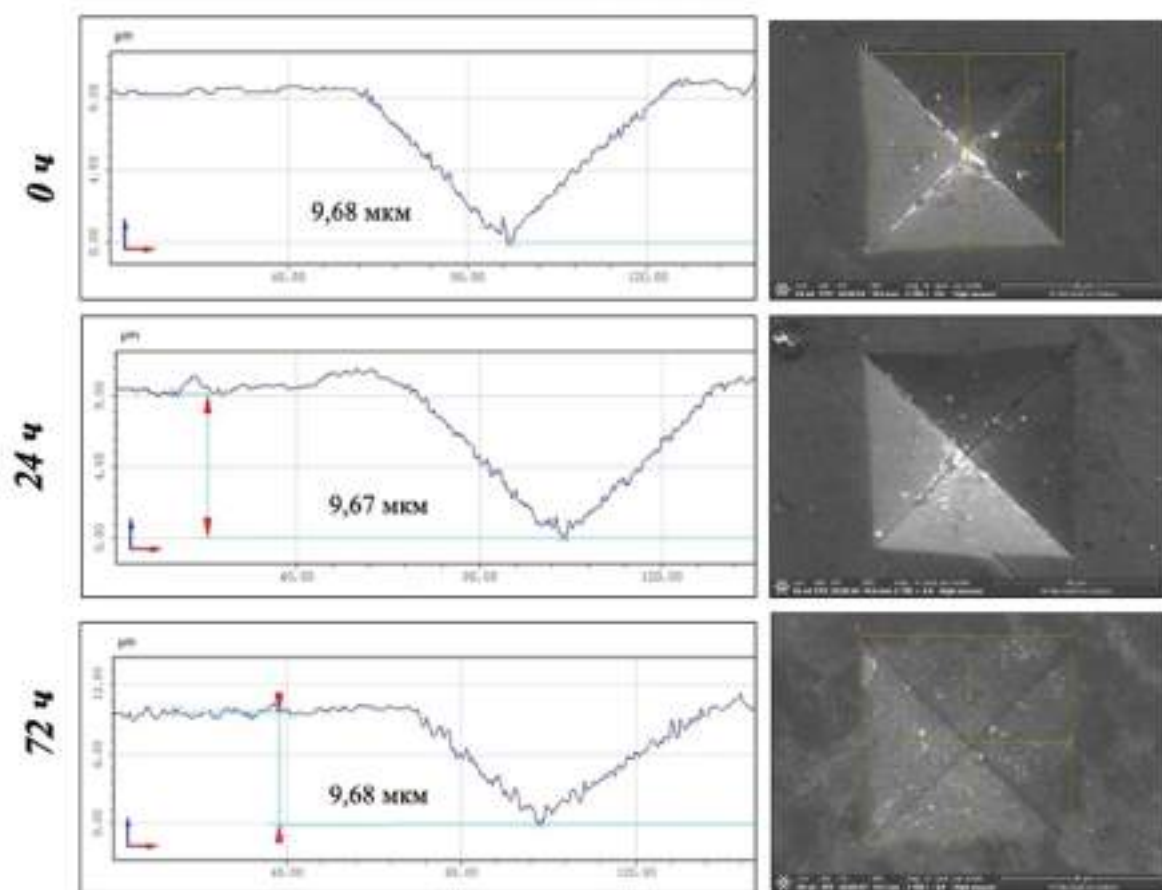


Рисунок 3.36 – Профилограммы поперечного сечения отпечатков глубиной 9,7 мкм и СЭМ-фотографии отпечатков на поверхности с Се-La-содержащим Пк

Таблица 3.9 – Результаты РСМА (% масс.) в отпечатке глубиной 2,5 мкм на образце с церий-лантансодержащим покрытием

Элемент	Продолжительность КИ	
	0 ч	24 ч
	Точка в вершине пирамидального отпечатка	
O	0,7 (100%)	0,9 (+29%)
Zn	99,0 (100%)	97,5 (-2%)
La	0,1 (100%)	0,8 (+700%)
Ce	0,1 (100%)	0,9 (+800%)
	Точка на боковой грани пирамидального отпечатка	
O	3,8 (100%)	4,4 (+16%)
Zn	94,7 (100%)	94,0 (-1%)
La	0,3 (100%)	0,6 (+100%)
Ce	1,2 (100%)	1,3 (+8%)

Таблица 3.10 – Результаты РСМА (% масс.) в отпечатке глубиной 9,4 мкм на образце с церий-лантансодержащим покрытием

	Продолжительность КИ		
	0 ч	24 ч	72 ч
	Точка в вершине пирамидального отпечатка		
O	0,9 (100%)	1,6 (+78%)	8,9 (+889%)
Zn	98,7 (100%)	98,0 (-1%)	90,3 (-9%)
La	0,1 (100%)	0,2 (+100%)	0,2 (+100%)
Ce	0,3 (100%)	0,3 (0%)	0,6 (+100%)
	Точка на боковой грани пирамидального отпечатка		
O	4,1 (100%)	4,7 (+15%)	13,6 (+232%)
Zn	94,4 (100%)	93,6 (-1%)	84,4 (-11%)
La	0,3 (100%)	0,4 (+33%)	0,3 (0%)
Ce	1,3 (100%)	1,4 (+8%)	1,6 (+23%)

Профиль поперечного сечения отображает одинаковое 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 ч ускоренных испытаний в 0,003 М растворе NaCl.

После 24 ч коррозионных испытаний образцов с церий-лантансодержащим покрытием усредненное содержание церия по всей площади отпечатка увеличилось на 40% в отпечатке глубиной 2,6 мкм, и не изменилось в отпечатке глубиной 9,4 мкм. Таким образом, более глубокий отпечаток не покрылся защитной церий-лантансодержащей пленкой за 24 ч испытаний. Однако, после 72 ч испытаний усредненное содержание церия по всей площади отпечатка глубиной 9,4 мкм увеличилось на 30%, одновременно увеличивается содержание кислорода на 144%. Содержание цинка на всех этапах исследования состава отпечатков различной глубины не увеличивается.

Установлено, что способностью к саморегенерации обладают церий-лантансодержащее и хроматное покрытия, но у последних она более выражена. Оба покрытия с одинаковой скоростью способны повторно пассивировать дефекты глубиной 2,5 мкм, но скорость залечивания дефектов глубиной 9-10 мкм у церий-лантансодержащих покрытий ниже, чем у хроматного. Способность церий-лантансодержащих покрытий к самозалечиванию начинает проявляться только через 72 ч испытаний. Изменение внешнего вида хроматных пленок и образование сферических зародышей в объеме 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 индентером и сплошность его нарушается в меньшей степени.

Способность к самовосстановлению также оценивали с помощью поляризационных измерений в процессе самозалечивания. Измерения проводили на оцинкованных образцах с исследуемыми пассивными покрытиями без дефектов, со свеженанесенной царапиной и с царапиной после 24 ч ускоренных испытаний на самозалечивание (рисунок 3.37). При наличии самозалечивания ток коррозии должен возрасти после нанесения царапин, нарушающих сплошность защитной барьерной пленки и снижается до первоначальных значений после 24 ч ускоренных испытаний на самозалечивание.

Характер изменения величин тока коррозии, измеренных на разных стадиях эксперимента, одинаков у образцов с хроматным и церий-лантансодержащими покрытиями (рисунок 3.38).

Известно, что в основе способности хроматных плёнок к «самозалечиванию» лежат реакции 3.19 – 3.21:



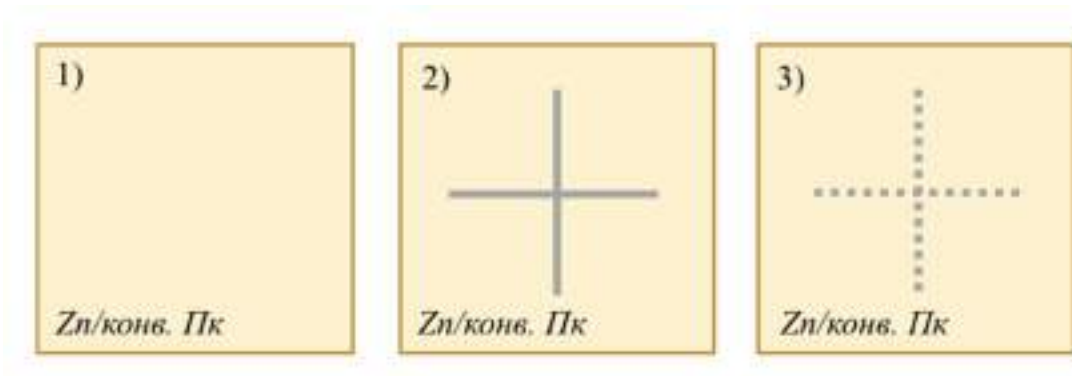


Рисунок 3.37 – Схематичное изображение образцов для поляризационных постадийных измерений покрытий в процессе самозалечивания:

- 1) покрытие без дефекта; 2) покрытие со свеженанесенной царапиной;
- 3) покрытие с царапиной после 24 ч ускоренных испытаний на самозалечивание

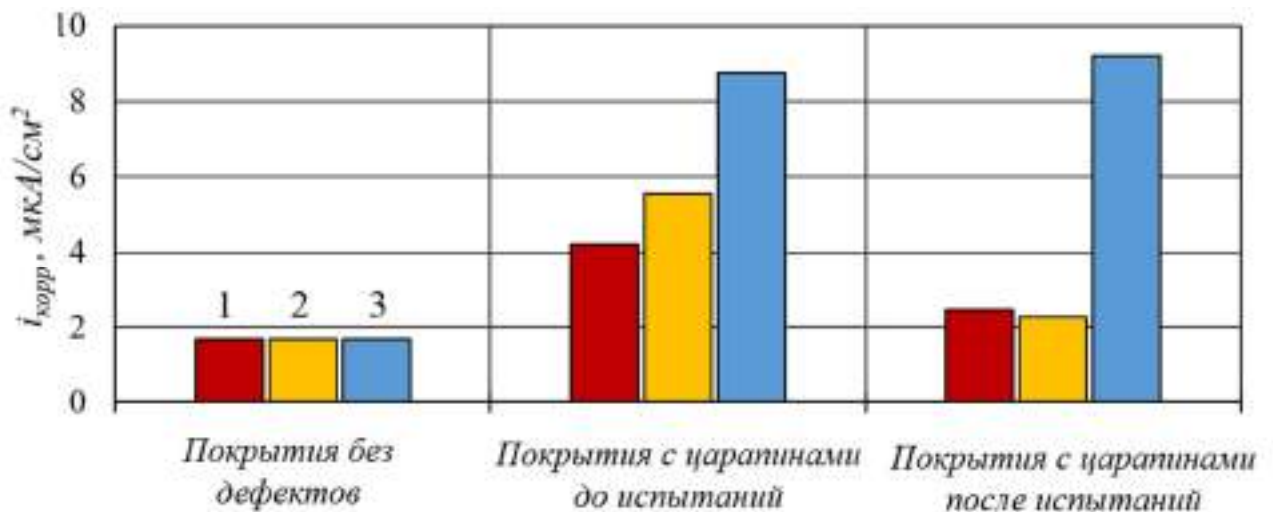


Рисунок 3.38 – Значения токов коррозии образцов до и после коррозионных испытаний в 0,003 М растворе NaCl при исследованиях процесса самозалечивания покрытий: 1) хроматных, 2) церий-лантансодержащих, 3) кремнийсодержащих

Чтобы доказать наличие самозалечивания церий-лантаносодержащих покрытий и установить вероятный механизм процесса был установлен качественный и количественный состав покрытий методом РФЭ спектроскопии.

Исследован состав церий-лантаносодержащего покрытия до и после испытаний с целью исследования механизма самозалечивания (рисунок 3.39-3.40). Обзорный РФЭ спектр показал относительное увеличение общего содержания церия внутри царапины после ускоренных испытаний на самозалечивание. Наряду с этим индивидуальный спектр Ce3d показал, что доля Ce³⁺ в покрытии увеличивается в 1,2-1,5 раза (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Состав церий-лантаносодержащего 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%)↓
	Ce(III)	2,27 (16%)		1,51 (16%)		3,15 (25%)↑
La3d5	5,87		3,91		4,29	

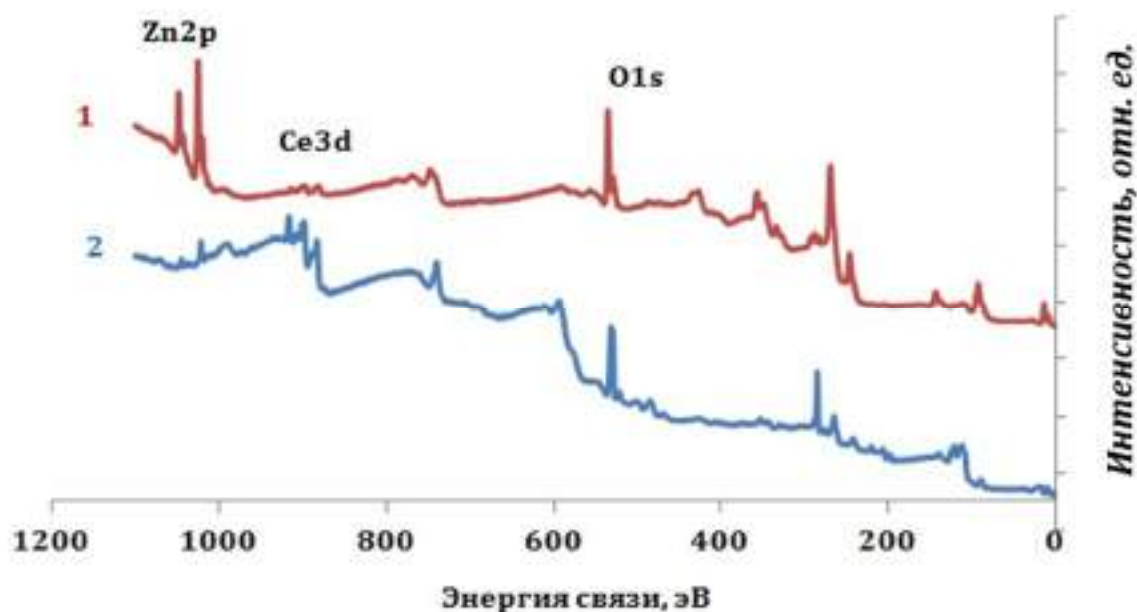


Рисунок 3.39 – Обзорные РФЭ спектры Ce-La-содержащего покрытия в царапине (1) до и (2) после 24 ч коррозионных испытаний в 0,003 М растворе NaCl

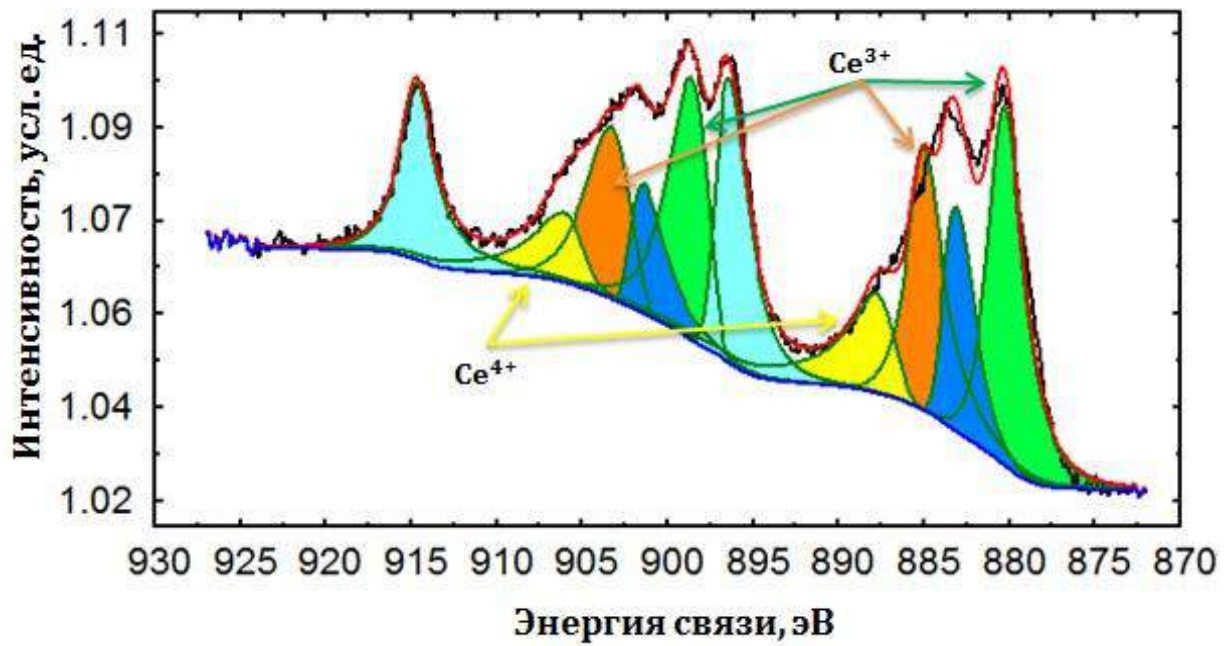
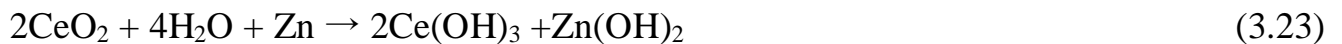


Рисунок 3.40 – Индивидуальный спектр Ce3d в царапине на образце с церий-лантансодержащим покрытием после 24 ч ускоренных испытаний в 0,003 М растворе NaCl

С учетом полученных результатов процесс самозалечивания дефектов на оцинкованной поверхности с церий- и церий-лантансодержащим покрытием (вероятно) может быть описан уравнениями 3.22 – 3.23:



Экспериментально установлено (рисунки 3.41 и 3.42), что кремнийсодержащие пассивирующие покрытия способностью к самозалечиванию не обладают. В царапине на образце с кремнийсодержащим покрытием после коррозионных испытаний в 0,003 М растворе NaCl методом РФЭС относительные содержания цинка и кремния примерно соответствуют их содержаниям в исходных покрытиях (таблица 3.12).

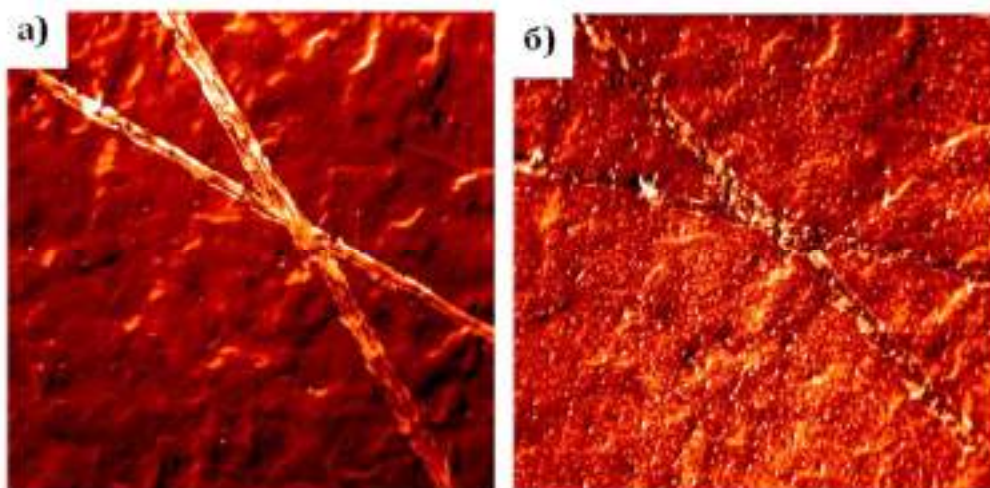


Рисунок 3.41 – Фотографии поверхности кремнийсодержащего покрытия с дефектами для определения способности их к «самозалечиванию»

а) до начала испытания, б) 17 ч испытаний

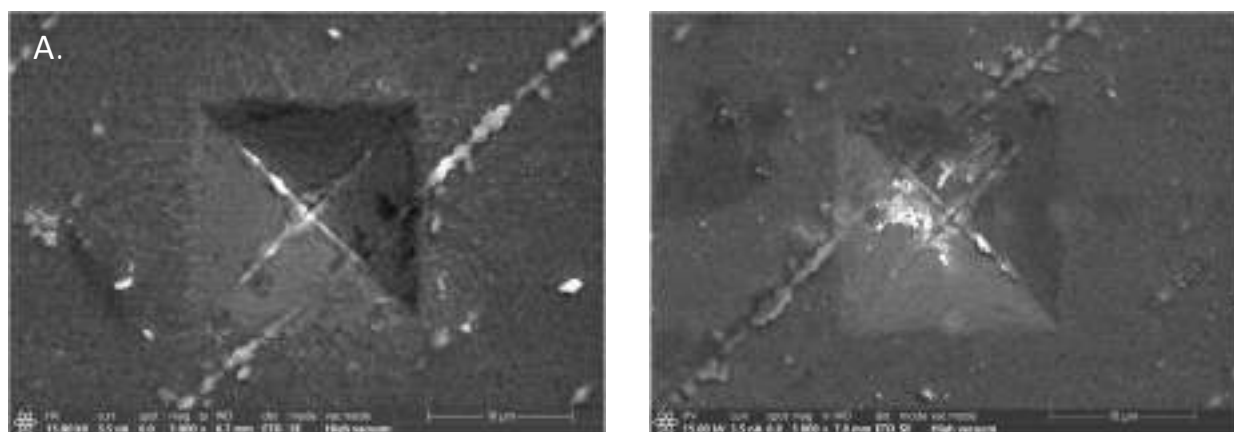


Рисунок 3.42 – СЭМ-фотографии отпечатков пирамиды Виккерса на образцах с кремнийсодержащим покрытием (А) до и (Б) после 24 ч коррозионных испытаний в 0,003 М растворе NaCl

Таблица 3.12 – Состав кремнийсодержащего покрытия после испытаний на выявление эффекта саморегенерации

Линии ФЭС	Количественный состав до испытаний, ат.%	Количественный состав после 17 ч в 0,003М NaCl , ат.%
O1s	49,81	52,49
C1s	24,65	18,08
P2p	7,05	6,39
Zn2p3	13,46	18,50
Si2p	5,03	4,54

3.8. Результаты коррозионных испытаний

3.8.1 Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана

Коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117), проиллюстрированные на рисунке 3.43 показали, что защитная способность, которую оценивали по времени до появления на испытуемом образце первых продуктов коррозии цинковой основы, увеличивается в ряду: оцинкованный образец без пассивирующего покрытия (~ 5 ч), образцы с церийсодержащим (35 ч), с церий-лантансодержащим (85 ч), с кремнийсодержащим (92 ч) и радужным хроматным (100 ч) покрытиями на оцинкованной поверхности. Разработанные пассивирующие церий-лантан- и кремнийсодержащие покрытия на оцинкованных изделиях по коррозионной стойкости и защитной способности превосходят бесцветные хроматные покрытия (16 ч) и сопоставимы с радужными хроматными покрытиями (96 ч) по стандарту ГОСТ ISO 2081:2017.

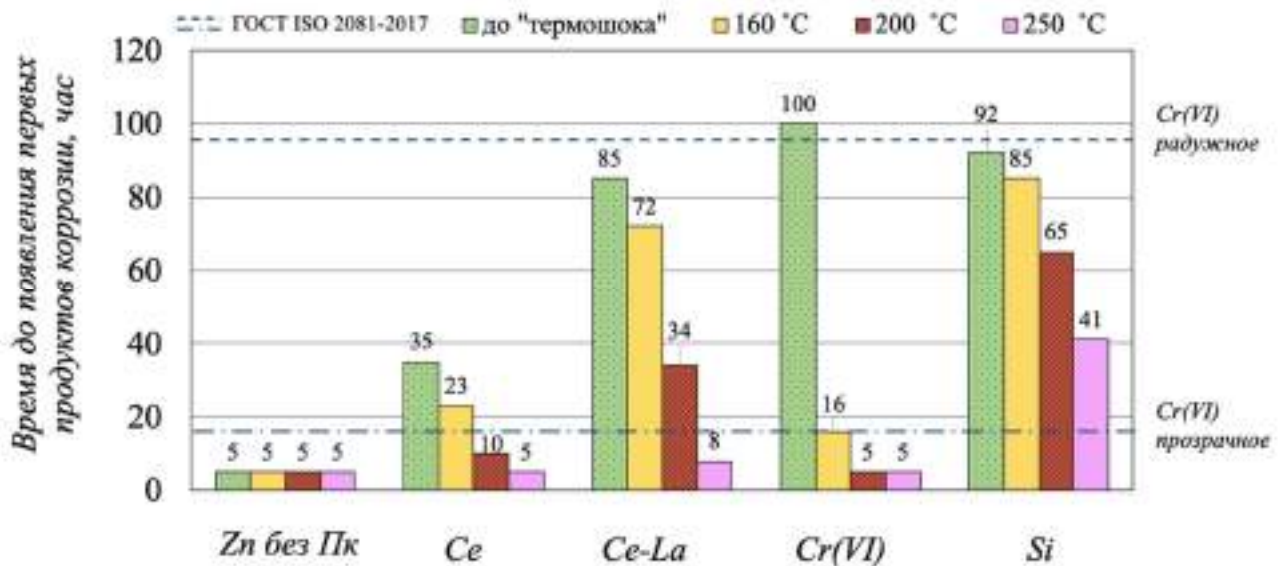


Рисунок 3.43 – Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана образцов с пассивирующими покрытиями до и после термообработки

По диаграммам коррозии (рисунок 3.44) определили значения потенциалов и токов коррозии для защитных хроматного, церий-лантан- и кремнийсодержащего покрытий, а также неспассивированной поверхности оцинкованного образца. Результаты коррозионных испытаний образцов с пассивирующими покрытиями согласуются с результатами электрохимических поляризационных исследований, отраженными в таблице 3.13. Хроматное и кремнийсодержащее покрытия обладают сопоставимой скоростью коррозии. Значения тока коррозии и поляризационного сопротивления увеличиваются в ряду для образцов: без пассивирующего покрытия, церий-лантансодержащие, кремнийсодержащие, хроматные покрытия.

Таблица 3.13 – Результаты электрохимических поляризационных исследований

Наименование покрытия на поверхности оцинкованного образца	№ кривой на рисунке 3.44	Электрохимические показатели коррозии		
		$E_{\text{корр.}}$ (с.в.э.), В	$i_{\text{корр.}}$, А/см ²	Поляризационное сопротивление, Ом
Радужное хроматное покрытие (ЦКН-23)	1	-0,768	$5,6 \cdot 10^{-7}$	20217
Si-содержащее покрытие	2	-0,758	$9,1 \cdot 10^{-7}$	11317
Ce-La-содержащие покрытия	3	-0,786	$1,7 \cdot 10^{-6}$	6511
Без покрытия	4	-0,797	$3,8 \cdot 10^{-5}$	561

С целью определения возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур (термошок) образцы прогревались в течение 1 ч при температуре 160°C, 200°C и 250°C (рисунок 3.44). Разработанные кремнийсодержащие, церий-лантансодержащие и церийсодержащие покрытия выдерживают термообработку при температуре 160°C продолжительностью 1 ч 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%.

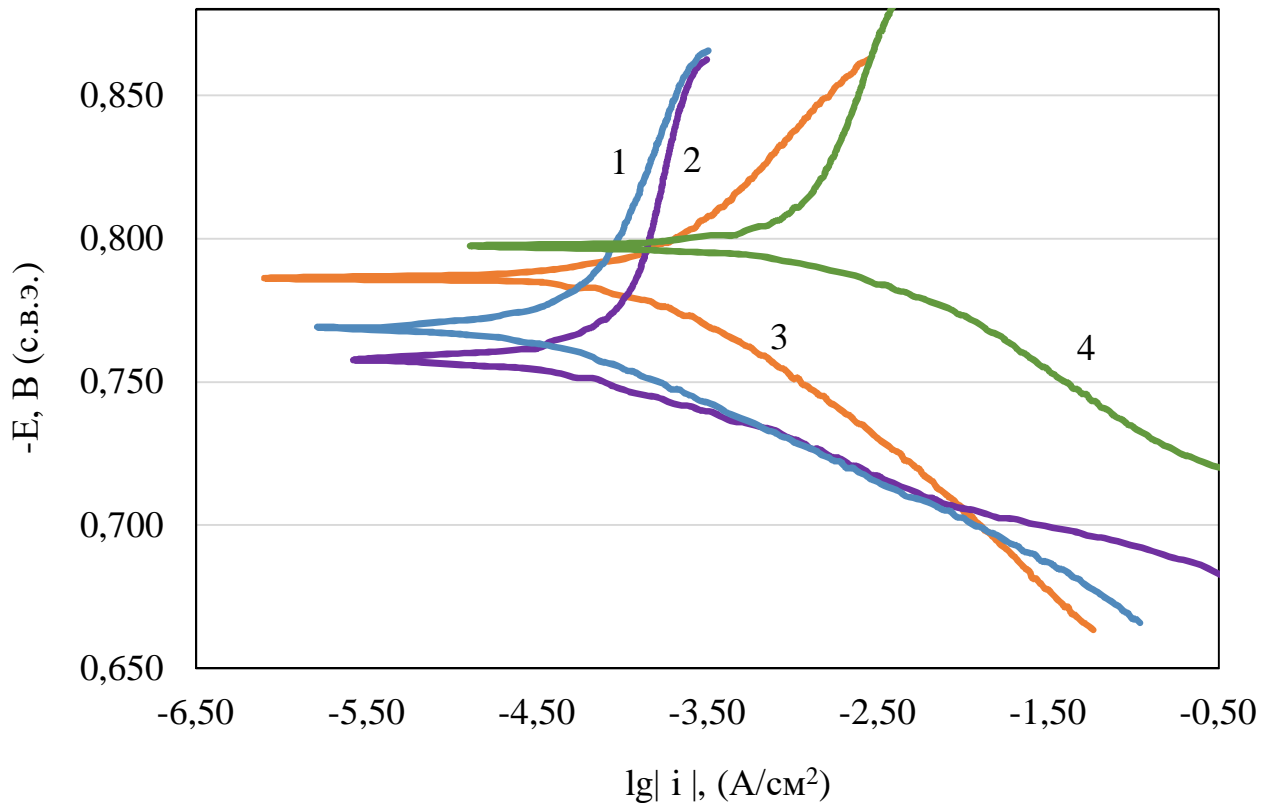


Рисунок 3.44 – Диаграммы коррозии оцинкованных образцов с пассивирующими покрытиями 1. радужное хроматное (ЦКН-23);
2. Si–содержащее; 3. La–Ce–содержащее; 4. без покрытия.

Диаграммы Найквиста, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) для образцов с разработанными пассивирующими покрытиями, подвергшихся термообработке при температурах 200 °С и 250 °С, показали (рис. 3.45 – 3.47), 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.

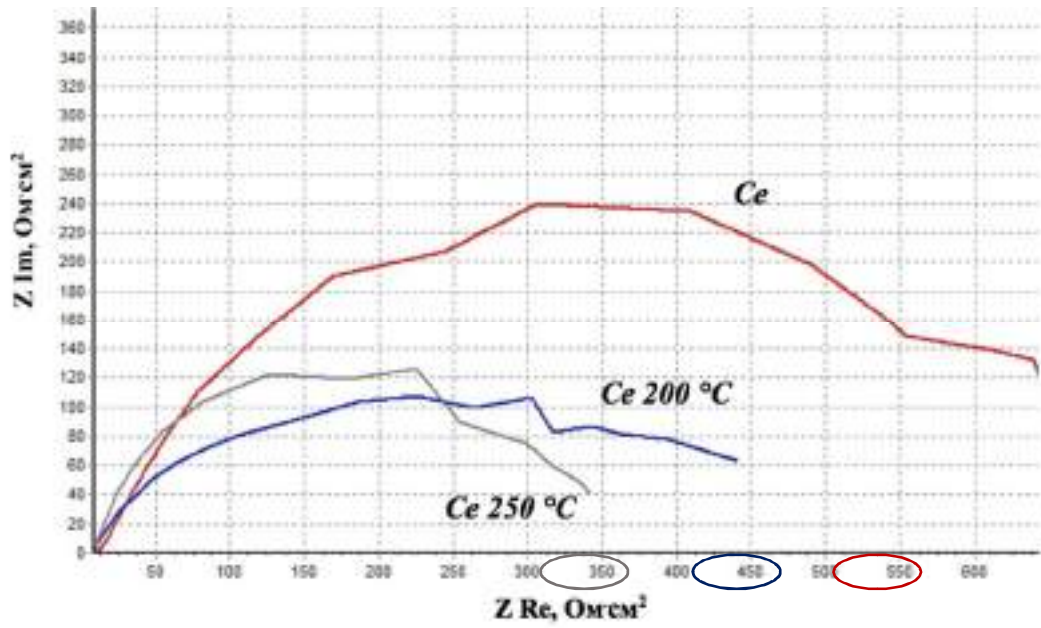


Рисунок 3.45 – Диаграмма Найквиста для церийсодержащего покрытия до и после термообработки

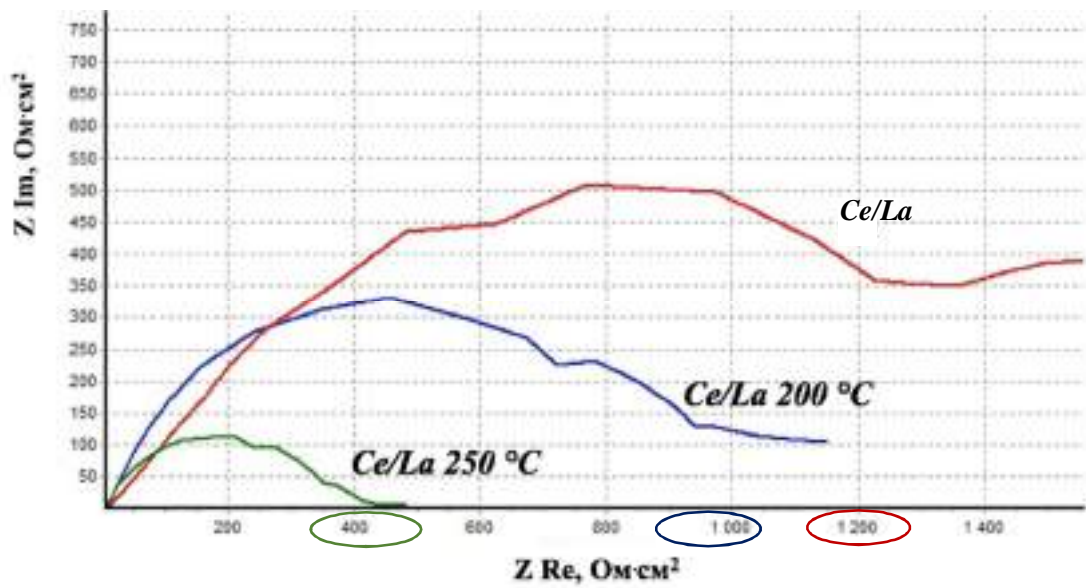


Рисунок 3.46 – Диаграмма Найквиста для церий-лантансодержащего покрытия до и после термообработки

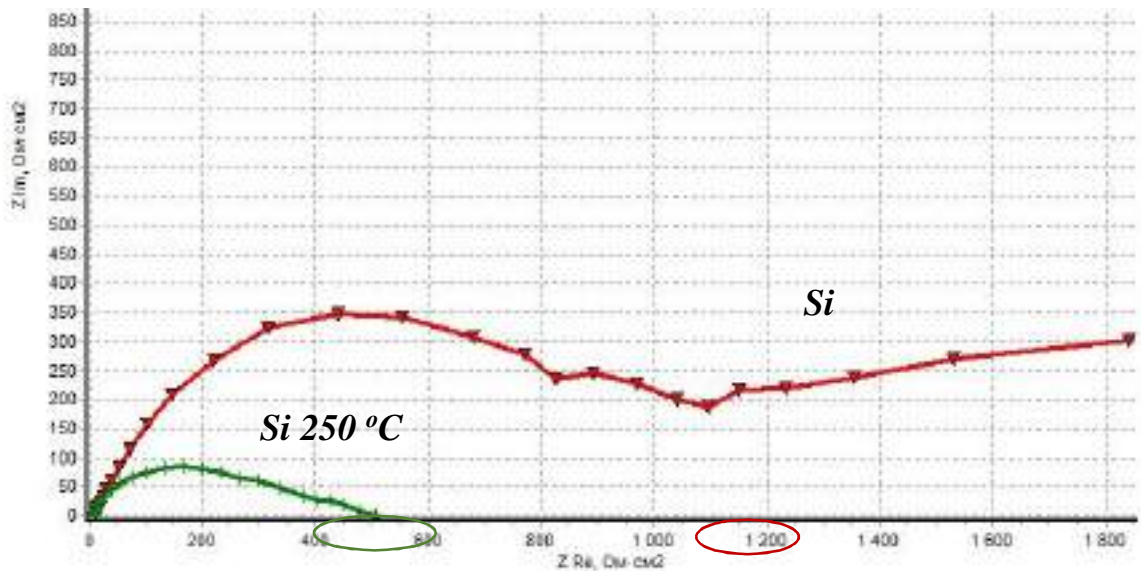


Рисунок 3.47 – Диаграмма Найквиста для кремнийсодержащего покрытия до и после термообработки

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 покрытий, сформированных в барабане, ниже на 30%, 25% и 13% и 10% для церийсодержащего, хроматного, церий-лантансодержащего и кремнийсодержащего покрытий соответственно по сравнению с покрытиями, нанесенными на образцы на подвесках (рис. 3.48).

Были также проведены ускоренные коррозионные испытания опрыскиванием образцов соевым раствором, имитирующим состав морской воды (SD test ISO 4536). Приведенные на рисунке 3.49 результаты свидетельствуют, что скорость коррозии снижается в ряду покрытий: Zn без покрытия; Ce; Ce/La; Si; Cr, что согласуется с результатами коррозионных испытаний в камере соляного тумана. Показано, что наибольшей защитной способностью, наряду с хроматными, обладают Si-содержащие и Ce,La-содержащие покрытия. Первые локальные очаги коррозии на образцах с хроматным, кремний- и церий-лантансодержащим покрытиями появились через 60,56 и 52 ч испытаний соответственно, а скорость коррозии составила 0,08, 0,14 и 0,19 г/м²·сут соответственно.

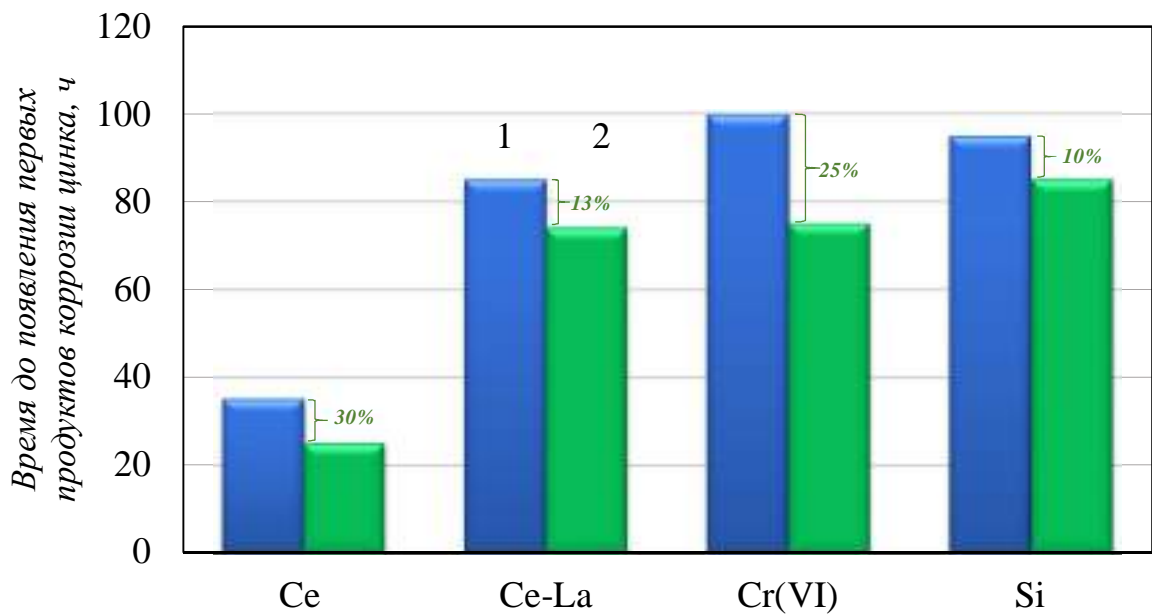


Рисунок 3.48 – Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана образцов с пассивирующими покрытиями, сформированными: 1-на образцах на подвесках; 2- на образцах насыпью в барабане

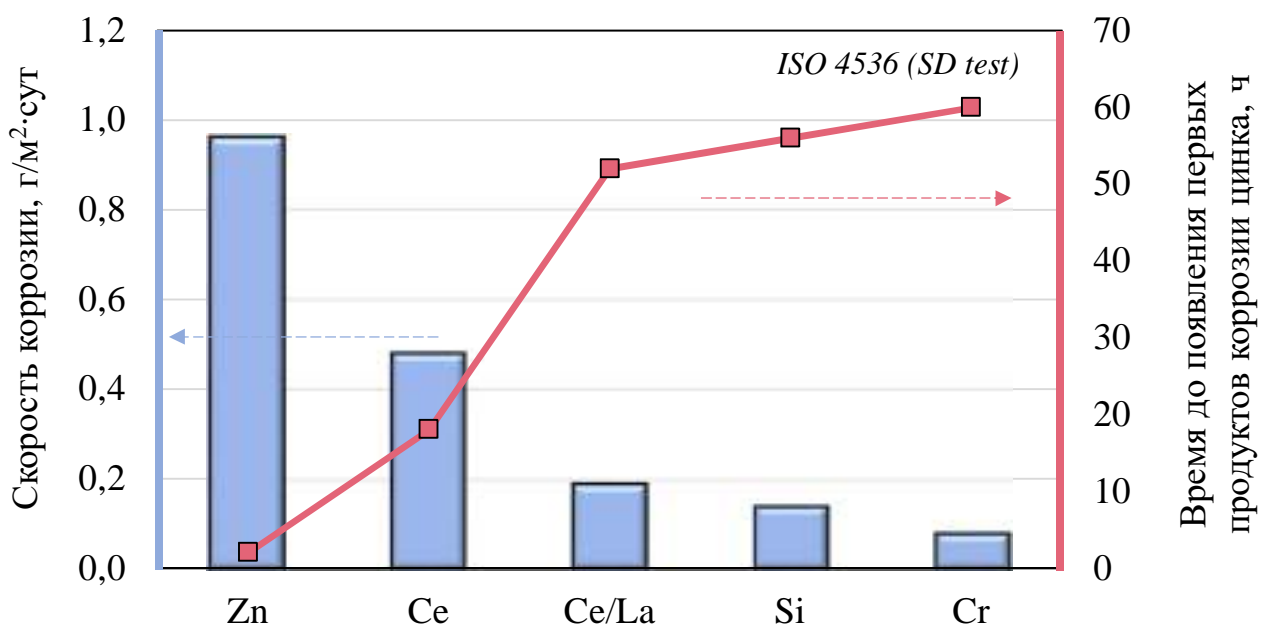


Рисунок 3.49 – Результаты ускоренных коррозионных испытаний опрыскиванием солевым раствором образцов с хроматным, кремний-, церий- и церий-лантансодержащим покрытиями

3.8.2. Результаты определения стойкости ЛКП к воздействию соляного тумана и адгезии к оцинкованной пассивированной поверхности

Адгезию пассивирующих покрытий косвенно оценили по стойкости полиэфирного порошкового лакокрасочного покрытия к воздействию соляного тумана. 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 ГОСТ 9.401-2018. Коррозионные испытания показали (таблица 3.14), 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 ч испытаний.

Таблица 3.14 – Оценка распространения коррозии от надреза после коррозионных испытаний

№	Покрытие	Ширина распространения коррозии от линии надреза, <i>с, мм</i> ГОСТ 9.401-2018 (ISO 9227)	Оценка распространения коррозии от надреза (ASTM D 1654-08)	
			Распространение коррозии от надреза, мм	Классификация (от 0 до 10)
1	Cr(VI)	0	0	10
2	Ce-La	1,28	0,45	9
3	Ce	4,85	3,95	5
4	Si	0,3	0,2	9

Методом нормального отрыва установлено, что значение прочности сцепления порошкового полиэфирного ЛКП с поверхностью образца с пассивирующим кремнийсодержащим покрытием больше, чем у образца с хроматным (18,7 и 12,6 МПа соответственно) (рисунок 3.50). После 120 ч коррозионных испытаний кремнийсодержащее покрытие по-прежнему превосходили хроматное и другие покрытия по абсолютному значению прочности сцепления (16,3 МПа). Следует отметить, что снижение адгезии после 120 ч

коррозионных испытаний в камере соляного тумана составляло 9,2%, 9,6% и 12,8% для образцов с хроматным, Ce-La-содержащим и Si-содержащим покрытиями соответственно. Худшими адгезионными свойствами обладало Ce-содержащее покрытие, значение адгезии на котором уменьшилось почти на 60%.

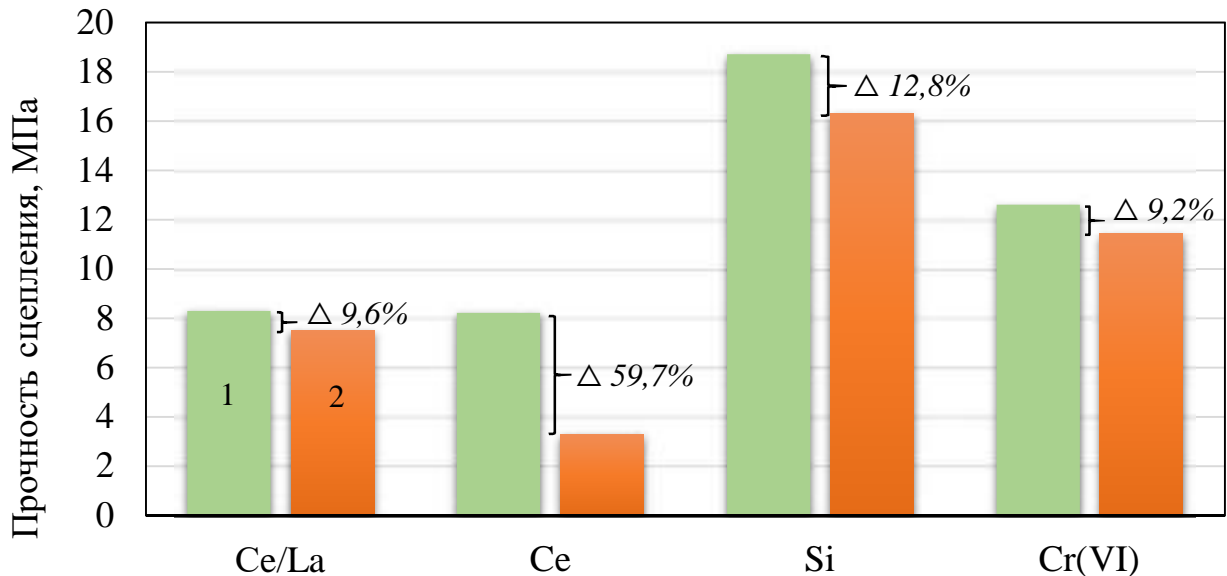


Рисунок 3.50 – Прочность сцепления ЛКП с поверхностью образцов с пассивирующими покрытиями до и после 120 ч воздействия соляного тумана:

1. до коррозионных испытаний; 2. после коррозионных испытаний

3.9. Определение износостойкости покрытий

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% (рисунок 3.51). Это сопровождалось снижением защитной способности на 51, 64, 89 и 89% соответственно (рисунок 3.52). Стойкость образцов к истиранию оценивали по количеству циклов до снижения защитной способности на 50%. Кремний- и церий-лантансодержащие покрытия выдерживают в 3 раза больше циклов истирания на фетровом диске при одинаковом удельном давлении равном 3,5 Н/см² на вращающийся диск, чем хроматные покрытия.

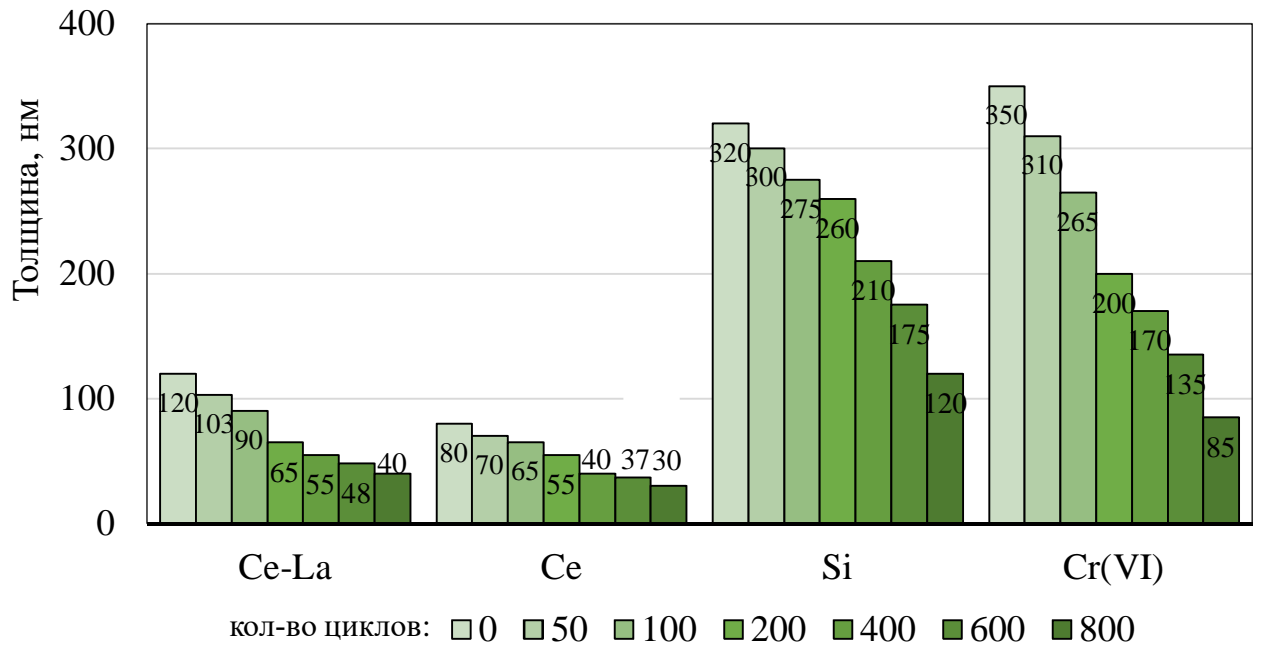


Рисунок 3.51 – Зависимость толщины разработанных покрытий от количества циклов истирания на фетровом диске с нагрузкой $3,5 \text{ Н/см}^2$

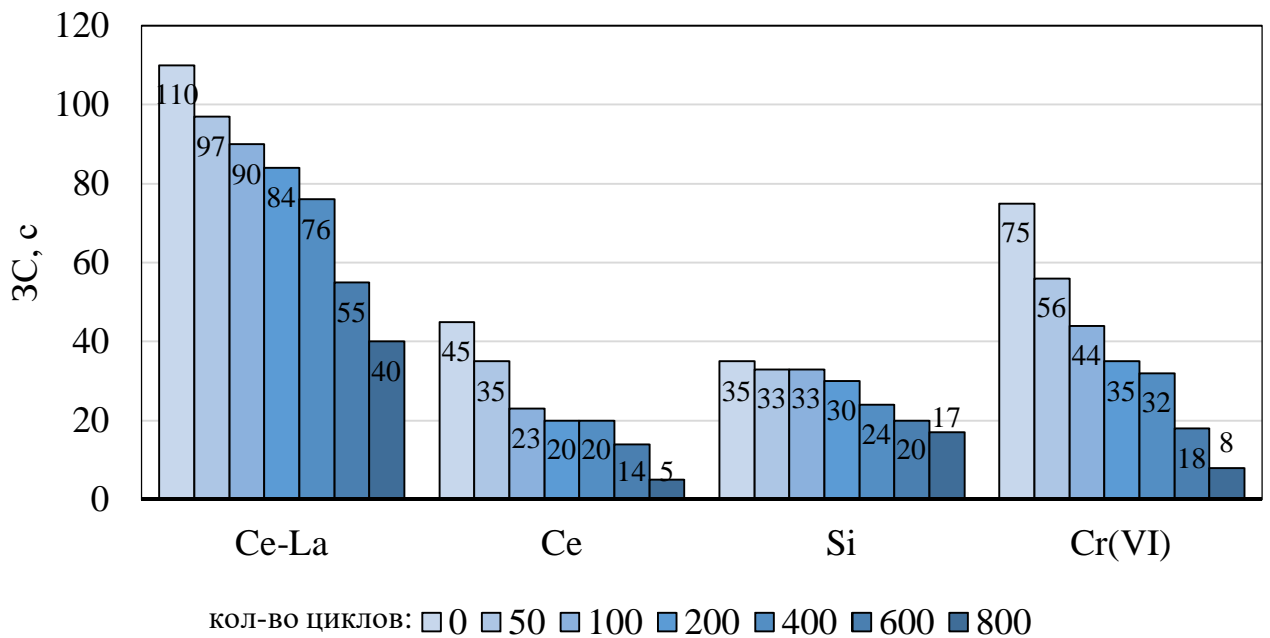


Рисунок 3.52 – Зависимость защитной способности разработанных покрытий от количества циклов истирания на фетровом диске с нагрузкой $3,5 \text{ Н/см}^2$

3.10. Ресурс и стабильность растворов пассивации

3.10.1. Зависимость защитной способности покрытий от концентрации ионов цинка в растворах пассивации

В процессе обработки оцинкованных изделий во всех рассматриваемых растворах пассивации происходит увеличение концентрации ионов цинка, приводящее к необходимости полной или частичной замены растворов.

В лабораторных условиях концентрацию ионов цинка в растворах меняли путем введения в них нитрата цинка. По зависимости защитной способности разработанных покрытий от концентрации Zn^{2+} в растворах пассивации были определены предельно допустимые концентрации (ПДК) цинка в них.

ПДК ионов цинка в пассивирующих растворах, после которых ухудшаются защитные свойства пассивирующих слоев, приведенные в таблице 3, показывают, что разработанные растворы допускают в 2 раза большее накопление ионов цинка до сброса растворов или проведения мероприятий по их регенерации, чем хроматные, что является важным технологическим преимуществом (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Допустимое накопление ионов цинка в пассивирующих растворах

Пассивирующий раствор	$[Zn^{2+}]$, г-ион/л
Хроматирующий	12
Церийсодержащий	30
Церий-лантансодержащий	30
Кремнийсодержащий	34

3.10.2. Исследование изменения состава пассивирующего Се-La-раствора в ходе эксплуатации и разработка режима корректировки

Как и следовало ожидать концентрация церия, лантана и перекиси водорода уменьшается по мере увеличения площади обработанной оцинкованной стали в растворах пассивации. На рисунке 3.53 представлена зависимость концентрации перекиси водорода в Се-La-содержащем растворе пассивации от площади обработанной поверхности без корректировок в процессе эксплуатации.

Минимально допустимой концентрации перекиси водорода достигали после обработки 0,5 м²/л.

С учетом данных об изменении концентрации перекиси водорода в процессе эксплуатации Ce-La-содержащего раствора был предложен режим корректировки ее содержания путем введения 6 мл 37% H₂O₂ после обработки 1 м² поверхности. На рисунке 3.54 представлена зависимость концентрации перекиси водорода в Ce-La-содержащем пассивирующем растворе от площади обработанной поверхности при корректировке 37% раствором перекиси водорода.

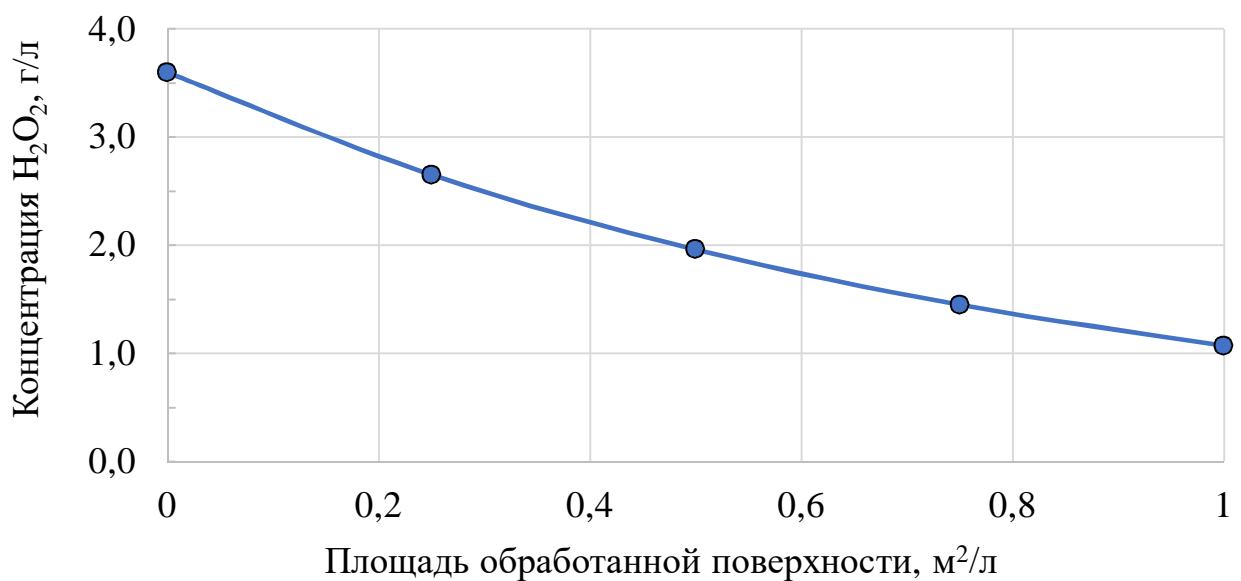


Рисунок 3.53 – Зависимость концентрации перекиси водорода от площади обработанной поверхности в Ce-La-содержащем растворе пассивации в ходе эксплуатации без корректировок

Исследования зависимости содержания церия и лантана в растворе пассивации от площади обработанной поверхности проводили при корректировке содержания перекиси водорода в соответствии с описанным выше режимом ее корректировки (рисунок 3.55). Для устойчивой работы раствора пассивации концентрацию церия в растворе поддерживали выше 1,4 г/л при минимально допустимой 1,2 г/л путем введения 30 мл водного раствора нитрата церия (12 % масс.). Концентрацию лантана в растворе поддерживали выше 0,9 г/л при минимально допустимой 0,8 г/л путем введения 15 мл водного раствора нитрата лантана (12 % масс.).

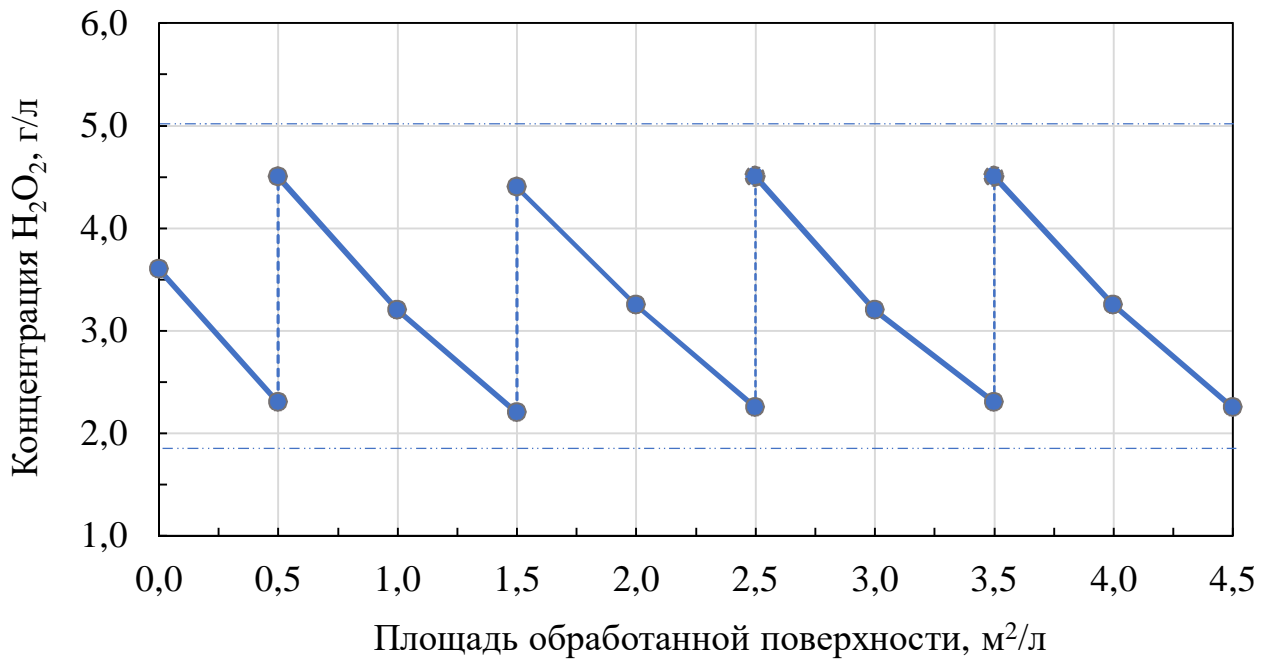


Рисунок 3.54 – Зависимость концентрации перекиси водорода в Се-La-содержащем пассивирующем растворе от площади обработанной поверхности при корректировке 37% раствором перекиси водорода

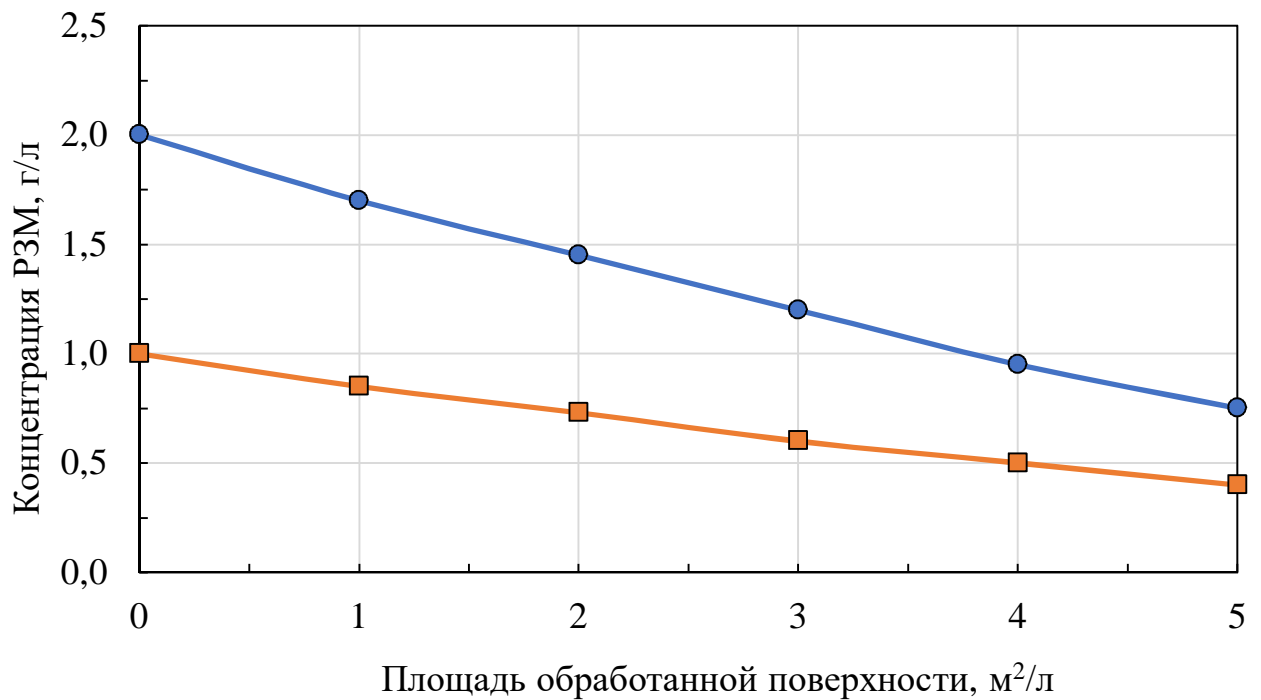


Рисунок 3.55 – Зависимость концентрации церия и лантана в Се-La-содержащем пассивирующем растворе от площади обработанной поверхности в ходе его эксплуатации

С учетом данных об изменении концентраций церия и лантана в процессе эксплуатации Ce-La-содержащего раствора был предложен режим корректировки их содержания путем введения 30 мл/л концентрата, содержащего 124 г/л церия азотнокислого шестиводного и 62 г/л лантана азотнокислого шестиводного после обработки 4 м² поверхности (рисунки 3.56-3.57). Ресурс разработанного Ce-La-содержащего раствора при таком режиме корректировки составляет ~14 м²/л.

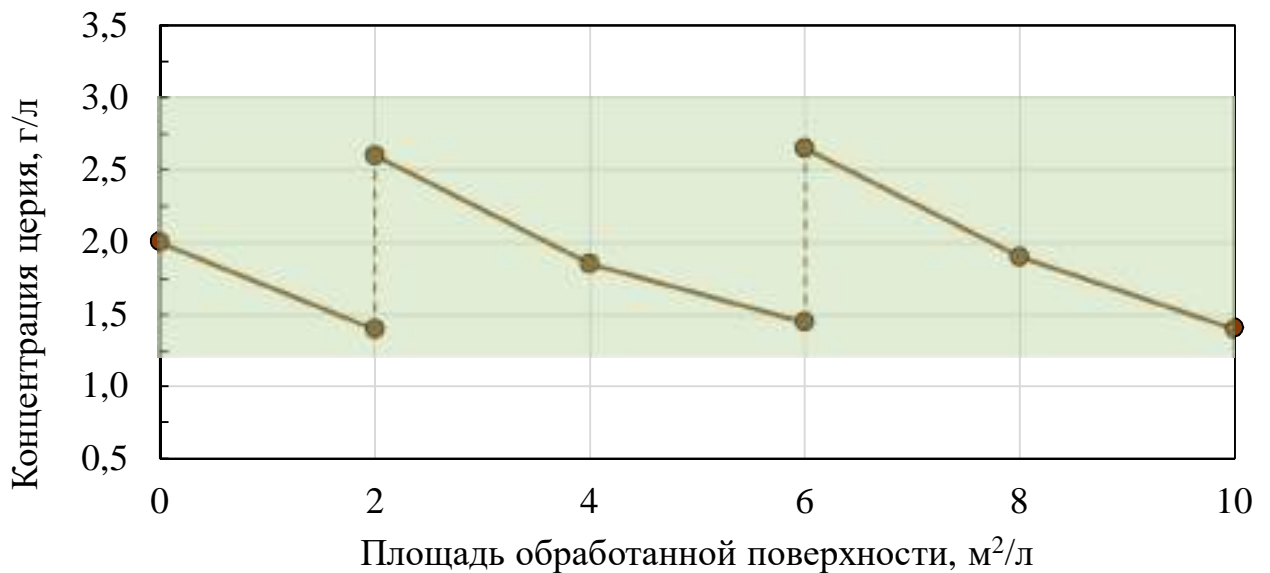


Рисунок 3.56 – Зависимость концентрации церия в Ce-La-содержащем пассивирующем растворе от площади обработанной поверхности при корректировке разработанным концентратом

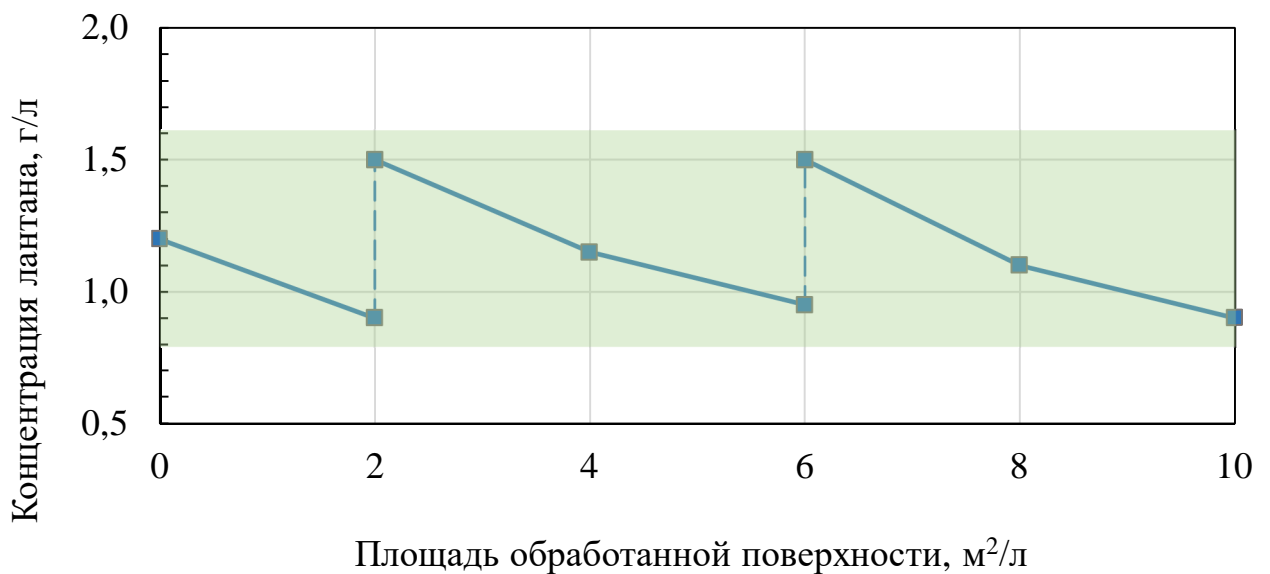


Рисунок 3.57 – Зависимость концентрации лантана в Ce-La-содержащем пассивирующем растворе от площади обработанной поверхности при корректировке разработанным концентратом

3.10.3. Исследование изменения состава пассивирующего Si-содержащего раствора в ходе эксплуатации и разработка режима корректировки

На рисунке 3.58 представлена зависимость концентрации перекиси водорода в Si-содержащем растворе пассивации от площади обработанной поверхности без корректировок в процессе эксплуатации. К минимально допустимой концентрации перекиси водорода (7,5 г/л) приблизились после обработки $\sim 1 \text{ м}^2/\text{л}$.

С учетом данных об изменении концентрации перекиси водорода в процессе эксплуатации Si-содержащего раствора был предложен режим корректировки ее содержания путем введения 11 мл 37% H_2O_2 после обработки 2 м^2 поверхности. На рисунке 3.59 представлена зависимость концентрации перекиси водорода в Si-содержащем пассивирующем растворе от площади обработанной поверхности при корректировке 37% раствором H_2O_2 .

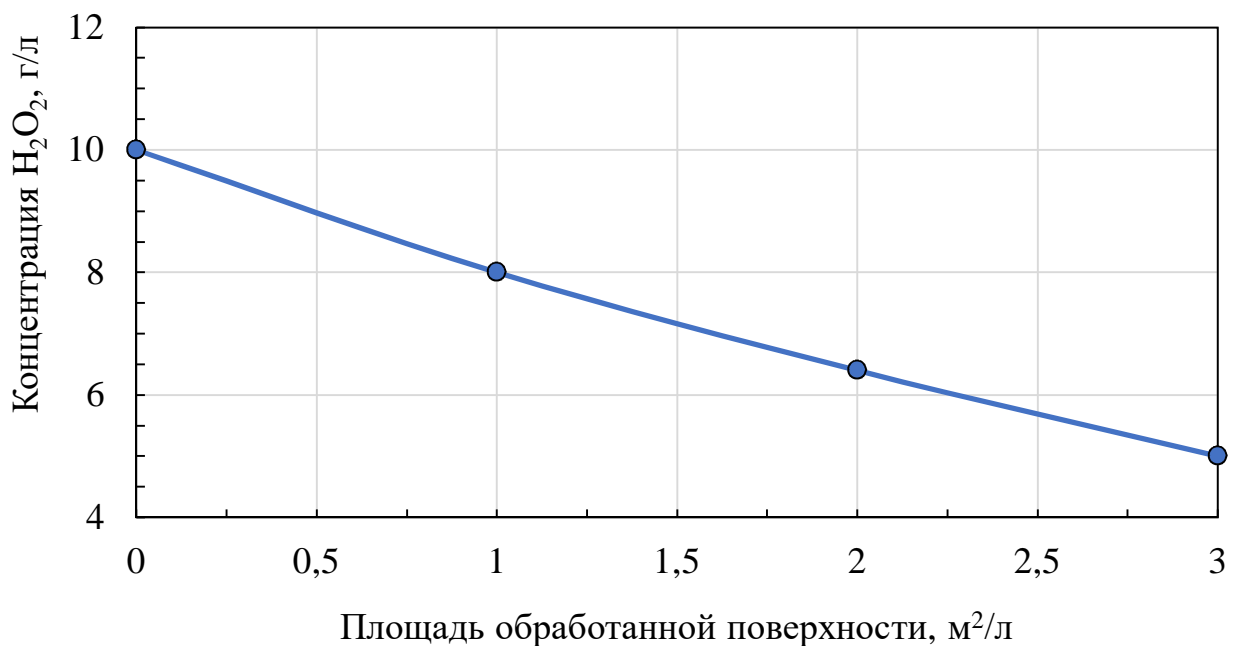


Рисунок 3.58 – Зависимость концентрации перекиси водорода в Si-содержащем растворе от площади обработанной поверхности пассивации в процессе эксплуатации без корректировок



Рисунок 3.59 – Зависимость концентрации перекиси водорода в Si-содержащем пассивирующем растворе от площади обработанной поверхности при корректировке 37% раствором перекиси водорода

Исследование зависимости содержания силиката натрия в кремнийсодержащем растворе пассивации от площади обработанной поверхности представлено на рисунке 3.60. Для устойчивой работы раствора пассивации концентрацию силиката натрия в растворе поддерживали выше 9,5 г/л при минимально допустимой 8,5 г/л путем введения 60 мл водного раствора силиката натрия пятиводного (25 % масс.).

С учетом данных об изменении концентрации силиката натрия в процессе эксплуатации Si-содержащего раствора был предложен режим корректировки содержания всех компонентов путем введения 60 мл/л концентрата, содержащего 250 г/л силиката натрия пятиводного после обработки 3 м² поверхности и 11 мл/л 37% раствора H₂O₂ после обработки 1 м² поверхности (рисунок 3.61).

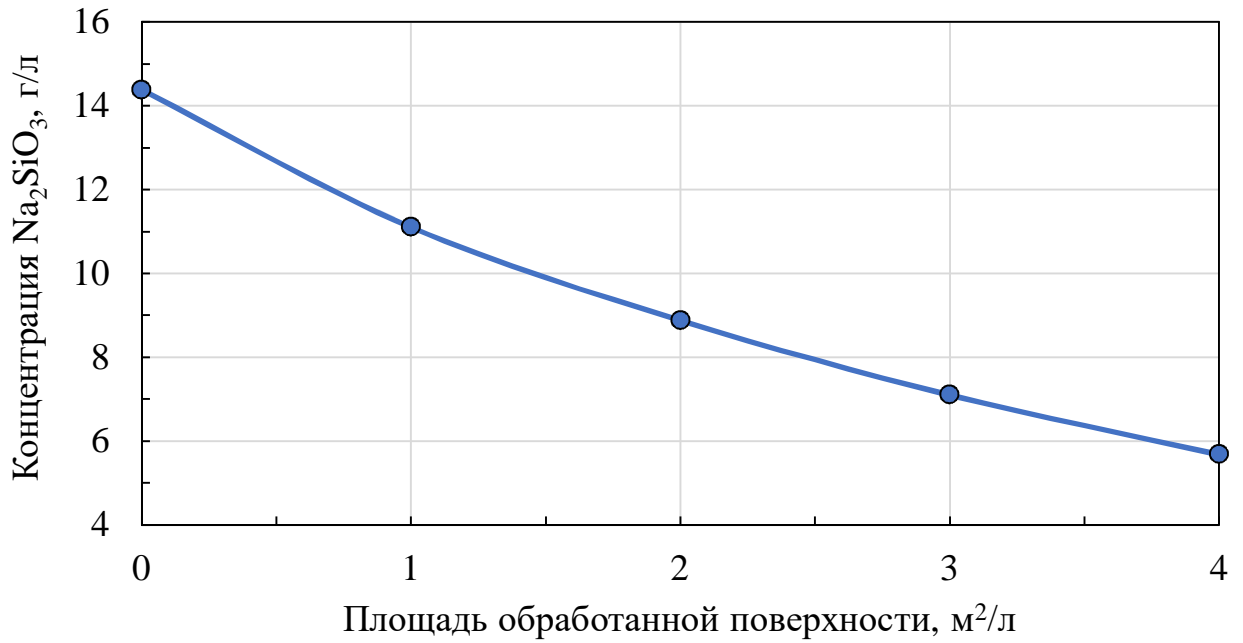


Рисунок 3.60 – Зависимость концентрации силиката натрия в Si-содержащем растворе пассивации от площади обработанной поверхности в ходе эксплуатации

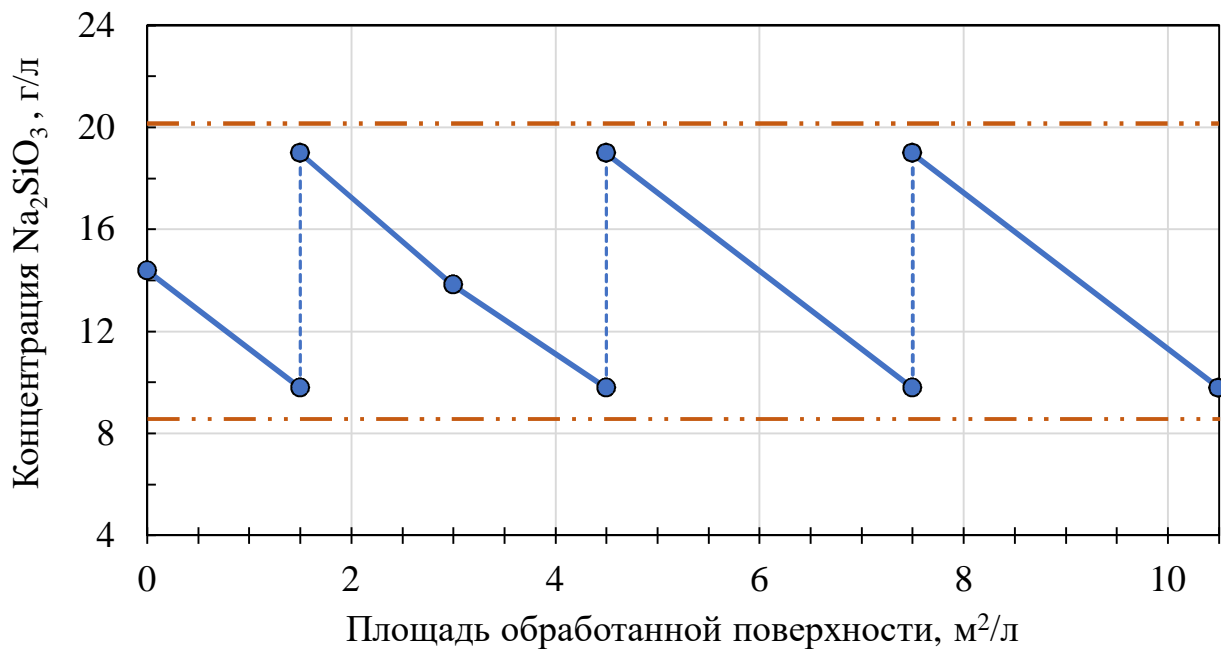


Рисунок 3.61 – Зависимость концентрации силиката натрия в Si-содержащем пассивирующем растворе от площади обработанной поверхности при корректировке разработанным концентратом

3.10.4 Составы концентратов для приготовления рабочих растворов пассивации и их корректировки

На практике растворы чаще всего готовят не из отдельных компонентов, а из жидких концентратов, поставляемых специализированными предприятиями – изготовителями. Несомненным преимуществом жидких концентратов является удобство приготовления и корректировки растворов. В связи с этим рассчитаны составы концентратов, на основе которых могут быть приготовлены разработанные церий-лантан- (таблица 3.16) и кремнийсодержащий (таблица 3.17) растворы и которыми можно было бы осуществлять корректировку растворов в ходе эксплуатации.

Таблица 3.16 – Состав концентрата для приготовления Ce-La-содержащего раствора

Наименование компонентов	Концентрация
Вода	795-780 г
Церий азотнокислый шестиводный	120-125 г
Лантан азотнокислый шестиводный	60-65 г
Борная кислота	24-30 г
Натрий фосфорнокислый пиро	1,6-2,2 г

Для приготовления 1 л раствора необходимо 50 мл концентрированной композиции растворить в 850 мл воды. Добавить раствор перекиси водорода 37% из расчета 10 мл/л. Довести объема до 1 литра дистиллированной водой. При необходимости провести корректирование рН раствора азотной кислотой.

Таблица 3.17 – Состав концентрата для приготовления Si-содержащего раствора

Наименование компонентов	Концентрация
Вода	690-678 г
Серная кислота (конц.)	56-60 мл
ОЭДФ	2,4-2,6 г
Метасиликат натрия	246-254 г
Сахарин	4,6-5,4 г
Калий фосфорнокислый пиро	0,04 -0,06 г

Для приготовления 1 л раствора необходимо 100 мл концентрата растворить в 600 мл воды. Добавить раствор перекиси водорода 37% из расчета 25 мл/л. Довести объема до 1 литра дистиллированной водой. При необходимости провести корректирование рН раствора серной кислотой.

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°C продолжительностью 1 ч 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЗС	–	защитная способность
РСМА	–	рентгеноструктурный микроанализ
ЭДС	–	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
СЭМ	–	сканирующая электронная микроскопия
РФЭС	–	рентгенофотоэлектронная спектроскопия
РЗМ	–	Редкоземельные металлы
ЭИС	–	электрохимическая импедансная спектроскопия
ПАВ	–	поверхностно-активное вещество
ЛКП	–	лакокрасочное покрытие
ОЭДФ	–	оксиэтилидендифосфовая кислота
ПЭГ	–	полиэтиленгликоль
ПДК	–	предельно допустимая концентрация
ЦКН	–	торговое название добавок
ppm	–	миллионная доля
NSS	–	коррозионные испытания 5 % раствором NaCl

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asphahani A. The Need for a Corrosion Engineering Curriculum: «a NACE Foundation Perspective // Materials Performance. - V. 1. - 2007. - P. 86.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник: В 2 т. / под ред. А.А. Герасименко. М.: Машиностроение, Т. 1. 1989. С. 687.
3. Каримова С.А. Коррозия – главный враг авиации // Наука и жизнь. - №6. - 2007.
4. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 “End-of-live-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. - С. 34-43.
5. Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive // Harris A. Bhatt, technical paper, Sur/Fin. 6/2002.
6. Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) Европейского парламента и Совета от 8 июня 2011 года «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании».
7. Директива 2002/96/ЕС Европейского парламента и Совета от 27 января 2003 «Об отходах электрического и электронного оборудования».
8. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения /опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). Утвержден Советом Евразийской экономической комиссии 18.10.2016 (№113).
9. Josiane Soares Costa, Raquel Dei Agnoli, Jane Zoppas Ferreira. Corrosion behavior of a conversion coating based on zirconium and colorants on galvanized steel by electrodeposition // Technology in Metallurgy, Materials and Mining. V. 12. №. 2. 2015. P. 167–175.
10. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Волкова А.Э., Яровая О.В., Ваграмян Т.А. Защитные титансодержащие нанопокрyтия на оцинкованной стали // Гальванотехника и обработка поверхности. Т. 24. №2. 2016. С. 28–34.
11. Zhou W.Q., Sheng L., Xin Sh.G., Wang J., Kang Ya.H., Wu Sh.W. Effect of molybdate bath service life on corrosion resistance of conversion coating deposited on hot dip galvanized steel // Advanced Materials Research. V. 750-752. 2013. P. 2012-2016. DOI: [10.4028/AMR.750-752.2012](https://doi.org/10.4028/AMR.750-752.2012).
12. Fachikov L., Ivanova D. Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions //

- Applied Surface Science. V. 258. №. 24. 2012. P. 10160-10167. DOI: [10.1016/j.apsusc.2012.06.098](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.098).
13. Liu X. Passivation Effect of Rare Earth Lanthanum on Galvanized Steel// Applied Mechanics and Materials. - V. 525. - 2014. - P. 31–34. DOI: [10.4028/AMM.525.31](https://doi.org/10.4028/AMM.525.31).
 14. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion Protection of Electro-Galvanized Steel by Ceria-Based Coatings: Effect of Polyethylene Glycol (PEG) Addition // Journal of materials engineering and performance. V. 22. №. 9. 2013. P. 2706–2715. DOI: [10.1007/s11665-013-0574-3](https://doi.org/10.1007/s11665-013-0574-3).
 15. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А., Аснис Н.А. Кремнийсодержащий раствор для пассивации цинковых покрытий // Журнал прикладной химии. Т. 92. №. 10. 2019. С. 1344-1351. DOI: [10.1134/S004446181910013X](https://doi.org/10.1134/S004446181910013X).
 16. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel // Corrosion science. V. 51. №. 10. 2009. P. 2455–2462. DOI: [10.1016/j.corsci.2009.06.037](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.037).
 17. Кудрявцев Н.Т., Никифорова А.А. Труды НИТО «Цинк и кадмий в технике защиты от коррозии». - Л-М. ГОСХИМИЗДАТ, - 1941. - С. 83.
 18. Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кулюшина Н.В., Ваграмян Т.А. Учеб. пособие «Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум». - М.: РХТУ им. Менделеева. - 2013. - 150 С.
 19. Sonntag B., Sundaram V. Substitution of Cr (VI)-containing chromate coatings by the European automobile industry // Journal-society of automotive engineers of Japan. V. 60. №. 11 2006. С. 15.
 20. Фомин Г.С. Коррозия и защита от коррозии. Энциклопедия международных стандартов. М.: Протектор. 2013. С. 720.
 21. ГОСТ ISO 4042-2015. Изделия крепежные. М., 2015. С. 28.
 22. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус. 2008. С. 252.
 23. Раствор для хромирования оцинкованной стали SU1113425А. заявл. 04.08.1982; опубл. 15.09.1984.
 24. Bibber J. An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings: zinc // Metal Finishing. V. 100. №. 2. 2002. P. 98-102. DOI: [10.1016/S0026-0576\(02\)80162-3](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(02)80162-3).

25. Shi L., Hu Q., Shi J., Qiao X., Shen X. New Chromium-Free Passivation Agent for Multicolor Zinc Coating on Carbon Steel // *Integrated Ferroelectrics*. V. 210. №. 1. 2020. P. 207-215. DOI: [10.1080/10584587.2020.1728680](https://doi.org/10.1080/10584587.2020.1728680).
26. Akulich N., Ivanova N., Zharskii I., Jönsson-Niedziolka M. Properties of zinc coatings electrochemically passivated insodium molybdate // *Surface and Interface Analysis*. V. 50. №. 12-13. 2018. P. 1310-1318. DOI: [10.1002/sia.6525](https://doi.org/10.1002/sia.6525).
27. Verbruggen H., Baert K., Terryn H., De Graeve I. Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution // *Surface and Coatings Technology*. V. 361. 2019. P. 280–291. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2018.09.056](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.056).
28. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Алешина В.Х., Шлома О.А. Получение черных защитно-декоративных молибденсодержащих покрытий на оцинкованной стали // *Цветные металлы*. 2022. № 9. С. 22-27. DOI: [10.17580/tsm.2022.09.03](https://doi.org/10.17580/tsm.2022.09.03).
29. Akulich N.E., Zharskii I.M., Ivanova N.P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. V. 53. № 3. 2017. P. 503–510. DOI: [10.1134/S2070205117020034](https://doi.org/10.1134/S2070205117020034).
30. Zou Z., Li N., Li D. Corrosion protection properties of vanadium films for med on zinc surfaces // *Rare Metals*. 2011. V. 30. №. 2. P. 146–149. DOI: [10.1007/s12598-011-0214-8](https://doi.org/10.1007/s12598-011-0214-8).
31. Zou Z., Li N., Li D., Liu H., Mu S. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates // *J. Alloys Compd*. 2011. V. 509. №. 2. P. 503–507. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.09.080](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.080).
32. Milosev I. Frankel G.S. Review – Conversion coatings based on zirconium and/or titanium // *J. Electrochem. Soc*. 2018. V. 165. P. 127–144. DOI: [10.1149/2.0371803jes](https://doi.org/10.1149/2.0371803jes).
33. Abrashov A., Grigoryan N., Vagramyan T., Asnis N. On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings, *Coatings*. 2020. V. 10. №. 4. P. 328. DOI: [10.3390/coatings10040328](https://doi.org/10.3390/coatings10040328).
34. Tarasevich A.V., Matys V.G., Poplavskiy V.V., Ashuiko V.A., Zharsky I.M. Protective properties of Zr-containing conversion coatings on zinc // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*. 2022. V. 58. №. 1. P. 94-104. DOI: [10.29235/1561-8331-2022-58-1-94-104](https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-94-104).
35. Tepe B., Gunay B. Evaluation of Pre-treatment Processes for HRS (Hot Rolled Steel) in Powder Coating // *Prog. Org. Coat*. 2008. V. 62. №. 2. P. 134-144.

- DOI: [10.1016/j.porgcoat.2007.10.004](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.10.004).
36. Klingenberg, D.J. Low-Temperature, Phosphate-Free Conversion Coatings: A Cost-Effective, High-Performance, Environmentally Friendly Alternative to Iron Phosphate // Metal Finish. 2007. V. 105. №. 9. P. 28-30. DOI: [10.1016/S0026-0576\(07\)80216-9](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(07)80216-9).
 37. Bethencourt M, Botana F.J., Calvino J.J. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review // Corrosion science. 1998. V. 40. №. 11. P. 1803-1819. DOI: [10.1016/S0010-938X\(98\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00077-8).
 38. Bethencourt M., Botana F.J. et al. High Protection, Environmental Friendly and Short-time Developed Conversion Coatings for Aluminium Alloys // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 189. P. 162-173. DOI: [10.1016/S0169-4332\(02\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00129-0).
 39. Johnson B.Y., Edington J., O'Keefe M.J. Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings // Mater. Sci. Eng. 2003. V. 361. P. 225-231. DOI: [10.1016/S0921-5093\(03\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00516-1).
 40. Dabala M., Brunelli K., Napolitani E., Magrini M. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy // Surface and coatings technology. 2003. V. 172. P. 227-232. DOI: [10.1016/S0257-8972\(03\)00336-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00336-0).
 41. Lin C.S, Fang S.K. Formation of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys // J. Electrochem. 2005. V. 152 P. 795-802. DOI: [10.1149/1.1845371](https://doi.org/10.1149/1.1845371).
 42. Arenas M.A., Damborenea J.J. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. №. 24. P. 3693-3698. DOI: [10.1016/S0013-4686\(03\)00507-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00507-3).
 43. Arenas M.A., Bethencourt M., Botana F.J., Damborenea J., Marcos M. Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts // Corrosion Science. 2001. V. 43. №. 1. P. 157-170. DOI: [10.1016/S0010-938X\(00\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00051-2).
 44. Hinton B.R.W. The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride // Corrosion Science. 1989. V. 29. №. 8. P. 967-971. DOI: [10.1016/0010-938X\(89\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90087-5).
 45. Jiang-hong Z., Ying-Jie Z. Film-forming mechanism of cerium conversion coating on zinc coating // Advanced Materials Research. 2012. V. 557-559. P. 1819-1824. DOI: [10.4028/AMR.557-559.1819](https://doi.org/10.4028/AMR.557-559.1819).
 46. Zinc and cadmium passivating bath Johnson D.M.: pat. US 2559878. (USA). заявл. 29.12.1948; опубл. 10.07.1951.
 47. Dikinis V., Rezaite V., Demcenko I. et al. Characteristics of Zinc Corrosion and

Formation of Conversion Films on the Zinc Surface in Acidic Solutions of Cr(III) Compounds // *Trans. Inst. Met. Fin.* 2004. V.82. № 3-4. P. 98-104.

DOI: [10.1080/00202967.2004.11871569](https://doi.org/10.1080/00202967.2004.11871569).

48. Состав для хромирования цинковой поверхности: пат. SU 1617054 A1; заявл. 01.02.1988; опубл. 30.12.1990.
49. Закиров Д.М., Зоннтаг Б., Добровольский П.Р. Алин Ш., Гоуфек И. «Пассивирование цинковых покрытий в растворах на основе Cr(III) во вращающихся установках» // Журнал «Вестник МГТУ им. Г.И. Носова». 2006. Т. 4. №. 16. С.108-110.
50. Black trivalent chromium chromate conversion coating: pat. US2004/015699A1. (USA). заявл.09.02.04; опубл.12.08.04.
51. ASTM B201 – 80(2019) Standard Practice for Testing Chromate Coatings on Zinc and Cadmium Surfaces.
52. Trivalent chromium passivate solution and process for yellow passivate film: pat. US4359346A. (USA). заявл. 16.04.8; опубл.16.11.82.
53. Trivalent chromate conversion coating: pat. US7029541B2. (USA). заявл. 24.01.02; опубл.18.04.06.
54. ASTM B117-19 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
55. Mohammadloo H.E., Sarabi A.A., Alvani A.A.S., Salimi R., Sameie H. The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film // *Materials and Corrosion*. 2013. V. 64. №. 6. P. 535–543. DOI: [10.1002/maco.201106384](https://doi.org/10.1002/maco.201106384).
56. Mohammadloo H.E., Sarabi A.A., Sabbagh A.A.A., Sameie H. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: surface characterization and electrochemical study // *Surface and Coatings Technology*. 2012. V. 206. №. 19-20. P. 4132-4139. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2012.04.009](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.009).
57. Bibber JW. Non-chrome-containing conversion coatings for zinc and zinc alloys: environmentally friendly alternatives provide equal or better adhesion and corrosion resistance as conventional methods // *Metal Finishing*. 2008. V. 106. №. 4. P. 41-46. DOI: [10.1016/S0026-0576\(08\)80091-8](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(08)80091-8).
58. Szczygieł B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc //

Materials Chemistry and Physics. 2011.V. 129. №. 3. P. 1126-1131.

DOI: [10.1016/j.matchemphys.2011.05.074](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.074).

59. Liquan Z., Fei Y., Nan D. Corrosion resistance of the electro-galvanized steel treated in a titanium conversion solution // *Surface and Coatings Technology*. 2007. V. 201. №. 18. P. 7829–7834. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2007.03.024](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.024).
60. Iler R.K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry* // John Wiley and Sons. 1979. V. 4. № 6. P. 896.
61. Guan Y., Liu J., Yan C. Novel Ti/Zr Based Non-Chromium Chemical Conversion Coating for the Corrosion Protection of Electrogalvanized Steel // *International Journal of Electrochemical Science*. 2011. V. 6. №. 10. P. 4853–4867. DOI: [10.1016/S1452-3981\(23\)18372-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18372-6).
62. Rahim A.A., Rocca E., Steinmetz J., Kassim M.J., Adnan R., Ibrahim M.S. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium // *Corrosion Science*. 2007. V. 49. №. 2. P. 402–417. DOI: [10.1016/j.corsci.2006.04.013](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.013).
63. Qian B., Hou B., Zheng M. The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions // *Corrosion Science*. 2013. V. 72. P. 1–9. DOI: [10.1016/j.corsci.2013.01.040](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.040).
64. Ross T.K., Francis R.A. The treatment of rusted steel with mimosa tannin // *Corrosion Science*. V.18. №. 4. 1978. P. 351–361. DOI: [10.1016/S0010-938X\(78\)80049-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(78)80049-3).
65. Matamala G., Smeltzer W., Droguett G. Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark // *Corrosion Science*. 2000. V. 42. №. 8. P. 1351–1362. DOI: [/10.1016/S0010-938X\(99\)00137-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00137-7).
66. Горелкин И.И. Исследование таннина в качестве ингибитора коррозии малоуглеродистой стали в водных солевых растворах. // *Вестник ТГУ*. 2003. Т. 8. №.1. С. 122–123.
67. JIS G 3312-2008 *Prepainted Hot-Dip Zinc-Coated Steel Sheet and Strip*. - P. 28.
68. Post treatment of conversion-coated zinc surfaces: pat. US 4110129 опублик. 1978.
69. Corrosion resistant steel sheet with a chemically modified zinc coating: pat. EP 1205580B1 опублик. 2005.
70. Velasquez C.S., Pimenta E.P.S., Lins V.F.C. Anticorrosive behavior and porosity of tricationic phosphate and zirconium conversion coating on galvanized steel // *Journal of*

- Materials Engineering and Performance. 2018. V. 27. №. 5. P. 2138-2147. DOI: [10.1007/s11665-018-3294-x](https://doi.org/10.1007/s11665-018-3294-x).
71. Verdier S., Van der Laak N., Dalard F., Metson J., Delalande S. An Electrochemical and SEM Study of the Mechanism of Formation, Morphology, and Composition of Titanium or Zirconium Fluoride-Based Coatings // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. №. 9. P. 2955-2964. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2004.10.139](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.139).
72. Andreatta F., Tureo A., De Graeve I., Terryn H., W de Wit J.H., Fedrizzi L. SKPFM and SEM Study of the Deposition Mechanism of Zr/Ti Based Pre-treatment on AA6016 Aluminum Alloy // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. №. 18. P. 7668-7685. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2007.02.039](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.039).
73. Cerezo J., Vandendael I., Posner R., Lill K., W de Wit J.H., Mol J.M.C., Terryn H. Initiation and Growth of Modified Zr-Based Conversion Coatings on Multi-Metal Surfaces // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 236. P. 284-289. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2013.09.059](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.059).
74. Inactivating process of galvanized steel sheet and inactivating liquid thereof: pat. CN101182640A. (China). заявл. 11.12.07; опубли. 21.05.08.
75. Peng T., Man R. Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel // Journal of rare earths. Vol. 27. №. 1. 2009. P. 159-163. DOI: [10.1016/S1002-0721\(08\)60212-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60212-4).
76. Ponte H.D.A., Maul A.M., Alvarenga E.D.A. Analysis of Electrochemical Porosity of Phosphatized Coatings on Galvanized Steel Substrate // Mater. Res. 2002. V. 5(4). P. 439-446. DOI: [10.1590/S1516-14392002000400008](https://doi.org/10.1590/S1516-14392002000400008).
77. Teixeira C.H.S.B., Alvarenga E.A., Vasconcelos W.L., Lins V.F.C. Effect of Porosity of Phosphate Coating on Corrosion Resistance of Galvanized and Phosphated Steels Part I: Measurement of Porosity of Phosphate // Mater. Corros. 2011. V. 62. №. 8. P. 771-777. DOI: [10.1002/maco.200905503](https://doi.org/10.1002/maco.200905503).
78. Ramanathan E., Balasubramanian S. Comparative Study on Polyester Epoxy Powder Coat and Amide Cured Epoxy Liquid Paint over Nano-Zirconia Treated Mild Steel // Prog. Org. Coat. 2016. V.93. P. 68-76. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2016.01.007](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.007).
79. Fan Y., Lin P., Shi S. Silicate-based passivation technique on alkaline electrodeposited zinc coatings //Advanced Materials Research. 2011. Vol. 154-155. P. 433-436. DOI: [10.4028/AMR.154-155.433](https://doi.org/10.4028/AMR.154-155.433).

80. Yang X., Fan Y., Jiang Y., Li Z. Study on chromium-free color passivation for zinc coating treated with silicate // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 154–155. P. 1301–1304. DOI: [10.4028/AMR.154-155.1301](https://doi.org/10.4028/AMR.154-155.1301).
81. Fan Y., Jiang Y., Zhou R. New passivating method to galvanized Zn coatings on steel substrate // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 163–167. P. 4555–4558. DOI: [10.4028/AMR.163-167.4555](https://doi.org/10.4028/AMR.163-167.4555).
82. Dikins V., Niaura G., Rezaite V. // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2007. V. 85. № 2. P. 87–93.
83. Guang-Chao L. Research of silicate passivation technology for zinc coating // *Plating & Finishing*. 2007. V. 2.
84. Tang P.T., Nielsen G.B., Moeller P. Molybdate based Alternatives to Chromating as a Passivation Treatment for Zinc // *Plat. Surf. Finish*. 1994. V. 81. P. 20–23.
85. Song Y.K., Mansfeld F. Development of a Molybdate–Phosphate–Silane–Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // *Corrosion Science*. 2006. V. 48. № 1. P. 154–164. DOI: [10.1016/j.corsci.2004.11.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.028).
86. Veeraraghavan B., Slavkov D., Prabhu S., Nicholson M., Haran B., Popov B., Heimann B. Synthesis and characterization of a novel on-chrome electrolytic surface treatment process to protect zinc coatings // *Surface and coatings technology*. 2003. V. 167. P. 41–51. DOI: [10.1016/S0257-8972\(02\)00880-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00880-0).
87. Iler R.K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica // John Wiley & Sons. 1979. V. 896.
88. Kumaraguru S.P., Veeraraghavan B., Popov B.N. Novel Electroless Process for the Deposition of Corrosion Resistant Silica Coatings // *J. Electrochemistry Society*. 2006. V. 153. P. B253–B259. DOI: [10.1149/1.2201549](https://doi.org/10.1149/1.2201549).
89. Keping H., Xiangrong Y., Jinjil F. A protective coating of silicate on zincplate // *Materials and Corrosion*. 1997. V. 48. № 2. P. 110–112. DOI: [10.1002/maco.19970480206](https://doi.org/10.1002/maco.19970480206).
90. Non-chromate conversion coatings: pat. US4225351. (USA). заявл. 04.06.79; опубл. 30.09.80.
91. Inactivating process of galvanized steel sheet and inactivating liquid thereof: pat. CN101182640A. (China). заявл. 11.12.07; опубл. 21.05.08.
92. Zhang H., Wu L., Ouyang Z. Yi L., Hua Q., Tao M., Qin Y., Li D. Study of corrosion

- behavior of molybdenum series coatings on galvanized steel // *Advanced materials research*. 2012. V. 399–401P. 1972–1975. DOI: [10.4028/399-401.1972](https://doi.org/10.4028/399-401.1972).
93. Liu G.M., Yang L., Du N. Study of molybdate–phytic acid passivation on galvanized steel // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2011. V. 46. №. 4. P. 542–546. DOI: [10.1179/147842209X12579401586528](https://doi.org/10.1179/147842209X12579401586528).
94. Non-chrome passivating agent for brown zinc coating: pat. CN105369236A. (China). заявл. 17.12.2015; опублик. 02.03.2016.
95. Almeida E., Diamantino T.C., Figueiredo M.O., Carlos S. Oxidizing Alternative Species to Chromium VI in Zinc Galvanised Steel Surface Treatment // *Surface and Coatings Technology*. 1998. V. 106. №. 1. P. 8–17. DOI: [10.1016/S0257-8972\(98\)00464-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00464-2).
96. Keping H., Jingli E.F. Color Conversion Coatings on Zinc // *Journal Seek entry for Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1996. V. 74. №. 1. P. 36–38.
97. Wharton J.A., Wilcox G.D., Baldwin K.R. Non-chromate conversion coating treatments for zinc-alloy electrodeposits // *Journal Seek entry for Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1996. V. 74. P. 210.
98. Wilcox J.D., Gabe D.R., Warwick M.E. The Development of Passivation Coatings by Cathodic Reduction in Sodium Molybdate Solutions // *Corrosion Science*. 1988. V. 28. №. 6. P. 577–587. DOI: [10.1016/0010-938X\(88\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90025-X).
99. Treacy G.M., Wilcox G.D., Richardson M.O.W. Behavior of Molybdate-Passivated Zinc Coated Steel Exposed to Corrosive Chloride Environments // *Journal Applied Electrochemistry*. 1999. V. 29. P. 647-654. DOI: [10.1023/A:1026461924663](https://doi.org/10.1023/A:1026461924663).
100. Gabe D. R., Gould S. E. Black molybdate conversion coatings. // *Surface and Coatings Technology*/ 1988. V. 35. P. 79 – 91. DOI: [10.1016/0257-8972\(88\)90059-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90059-X).
101. Bapu G.R., Ayyapparaju J., Devaraj G. Electrodeposition of Black Molybdate Coatings on Aluminium // *Metal Finishing*. 1991. V. 91. P. 47–49.
102. Magalhaes A.A.O., Margarit I.C.P., Mattos O.R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. V. 572. P. 433–440.
103. Zhoua W., Wang J., Li S., Kang Y.H., Xin S.G., Wu S.W. Preparation and Corrosion Behavior of Environment Friendly Conversion Coating Formed on Zn – 5% Al Galvanized Steel // *Advanced Materials Research*. 2013. V. 773. P. 429–434. DOI: [0.4028/www.scientific.net/AMR.773.429](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.773.429).
104. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions // National

- Association of Corrosion Engineers. 1974. P. 644.
105. Rout T.K., Bandyopadhyay N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2007. V. 54. № 1. P. 16–20. DOI: [10.1108/00035590710717348](https://doi.org/10.1108/00035590710717348).
106. Agnihotri O.P., Gupta B.K., Agarwal A.K., Bhatnagar V.P. Solar selective black molybdenum coatings by chemical conversion // *Thin Solid Films*. 1983. V. 109. № 3. P. 193–200. DOI: [10.1016/0040-6090\(83\)90108-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90108-6).
107. Jahan F., Smith B.E. Effect of substrate pretreatment on solar selective properties of molybdenum black dip coatings // *Journal of Materials Science Letters*. 1986. V. 5. P. 905–906. DOI: [10.1007/BF01729269](https://doi.org/10.1007/BF01729269).
108. Inactivating process of galvanized steel sheet and inactivating liquid thereof: pat. CN101182640A. (China). заявл. 11.12.07; опубли. 21.05.08.
109. Peng T., Man R. Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel // *Journal of rare earths*. 2009. V. 27. № 1. P. 159. DOI: [10.1016/S1002-0721\(08\)60212-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60212-4).
110. Mahidashti Z., Ramezanzadeh B. Influence of lanthanum as additive and post-treatment on the corrosion protection properties and surface morphology of mild steel chemically treated by a cerium conversion coating // *Journal of Rare Earths*. 2018. V. 36. № 10. P. 1112-1120. DOI: [10.1016/j.jre.2018.05.003](https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.05.003).
111. Xu W., Wei L., Zhag Zn., Liu Y., Chou K., Fan H., Li Q. Effects of lanthanum addition on the microstructure and corrosion resistance of galvanized coating // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 784. P. 859-868. DOI: [10.1016/j.jallcom.2019.01.075](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.075)
112. Xu J., Xin S., Han P., Ma R.Y., Li M.C. Cerium chemical conversion coatings for corrosion protection of stainless steels in hot seawater environments. // *Materials and Corrosion*. 2013. V. 64. P. 619. DOI: [10.1002/maco.201206752](https://doi.org/10.1002/maco.201206752).
113. Yu P., Hayes S.A., O’Keefe T.J., O’Keefe M.J., Stoffer J.O. The phase stability of cerium species in aqueous systems: II. The systems. equilibrium considerations and pourbaix diagram calculations. // *Journal of The Electrochemical Society*. 2006. V. 153. P. 74. DOI: [10.1149/1.2130572](https://doi.org/10.1149/1.2130572).
114. Tang C.C., Bando Y., Liu B.D., Golberg D. Cerium oxide nanotubes prepared from cerium hydroxide nanotubes. // *Advanced Material*. 2005. V. 17. №. 24. P. 3005. DOI: [10.1002/adma.200501557](https://doi.org/10.1002/adma.200501557).

115. Passivating treatment solution for surface of zinc or zinc alloy and passivation treatment method: pat. CN101376969B, заявл. 29.08.2007; опублик. 04.03.2009.
116. Bikulčius G., Ručinskienė A., Sudavičius A., Burokas V., Grigučevičienė A. Cerium–permanganate conversion coatings for a Zn–Co alloy // *Surface & Coatings Technology*. 2008. V. 203. №. 1-2. P. 115–120. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2008.08.041](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.041).
117. Hosseini M., Ashassi-Sorkhabi H., Ghiasvand H.A.Y. Corrosion protection of electro-galvanized steel by green conversion coatings // *Journal of rare earths*. 2007. V. 25. № 5. P. 537–543. DOI: [10.1016/S1002-0721\(07\)60558-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60558-4).
118. Kobayashi Y., Fujiwara Y. Effect of SO_4^{2-} on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51. № 20. P. 4236–4242. DOI: [10.1016/j.electacta.2005.11.043](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.043).
119. Johnson B.Y., Edington J., O’Keefe M.J. Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings // *Materials Science and Engineering*. 2003. V. 361. № 1-2. P. 225–231. DOI: [10.1016/S0921-5093\(03\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00516-1)
120. Zhang J., Zhang Y. Film-forming mechanism of cerium conversion coating on zinc coating // *Advanced Materials Research*. 2012. V. 557–559. P. 1819–1824. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.557-559.1819](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.557-559.1819).
121. Liu G., Yu F., Yang L., Tian J., Du N. Cerium-tannic acid passivation treatment on galvanized steel // *Rare Metals*. 2009. V. 28. № 3. P. 284–286. DOI: [10.1007/s12598-009-0056-9](https://doi.org/10.1007/s12598-009-0056-9).
122. Song Y.K., Mansfeld F. Technical Note: Corrosion protection of electrogalvanized steel by a cerium-based conversion coating // *Corrosion science section*. 2006. V. 62. №. 12. P. 1067–1073. DOI: [10.5006/1.3278240](https://doi.org/10.5006/1.3278240).
123. Franquet A., Terryn H., Vereecken J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium // *Electrochimica. Acta*. 2003. V. 48. № 9. P. 1245. DOI: [10.1016/S0013-4686\(02\)00832-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00832-0).
124. Franquet A., Terryn H., Bertrand P., Vereecken J. Use of optical methods to characterize thin silane films coated on aluminum // *Surface and Interface Analysis*. 2002. V. 34. № 1. P. 25–29. DOI: [10.1002/sia.1245](https://doi.org/10.1002/sia.1245).
125. Van Ooij W.J., Zhu D.Q., Prasad G., Jayaseelan S., Fu Y., Teredesai N. Silane based chromate replacements for corrosion control, paint adhesion, and rubber bonding // *Surface Engineering*. 2000. V. 16. № 5. P. 386-396.

DOI: [10.1179/026708400101517369](https://doi.org/10.1179/026708400101517369).

126. Subramanian V., Van Ooij W.J. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes // *Corrosion*. 1998. V. 54. №. 3. P. 204–207.
127. Sundararajan G.P., Van Ooij W. Silane based pretreatments for automotive steels // *J. Corros. Sci. Surf. Eng.* 2000. V. 4. P. 315-320.
128. Preparation method for corrosion-resistant rare-earth conversion film on thermal zinc-coating surface: pat. CN101538706A. (China). заявл.10.04.09; опубл.23.09.09.
129. Lu Y., Feng H. Effect of Rare-earth Salts on Corrosion Resistance of Phytic Acid Based Conversion Coatings on Q235 Steel // *International Journal of Electrochemical Science*. 2020. V. 15. №. 8. P. 7968–7981. DOI:[10.20964/2020.08.8](https://doi.org/10.20964/2020.08.8).
130. Trabelsi W., Cecilio P., Ferreira M.G.S., Montermor M.F. _Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates // *Progress in organic coatings*. 2005. V. 54. P. 276–284. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2005.07.006](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.07.006).
131. Preparation method for corrosion-resistant rare-earth conversion film on thermal zinc-coating surface: pat. CN101538706A. (China). заявл. 10.04.10; опубл. 23.09.10.
132. Inactivating process of galvanized steel sheet and inactivating liquid thereof: pat. CN101182640A. (China). заявл. 11.12.07; опубл. 21.05.08.
133. Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кулюшина Н.В., Ваграмян Т.А. Учеб. пособие «Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум». - М.: РХТУ им. Менделеева. - 2013. - С 150.
134. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings // *Corrosion*. 2003. V. 59. №. 5. P. 379-400. DOI: [10.5006/1.3277570](https://doi.org/10.5006/1.3277570).
135. Chang Y.T., Wen N., Chen W., Ger M., Pan G., Yang T.C. The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr (III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface // *Corrosion Science*. 2008. V. 50. №. 12. P. 3494-3499. DOI: [10.1016/j.corsci.2008.08.051](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.051).
136. Aramaki K. Self-healing mechanism of a protective film prepared on a Ce(NO₃)₃-pretreated zinc electrode by modification with Zn (NO₃)₂ and Na₃PO₄ // *Corrosion science*. 2003. V. 45. №. 5. P. 1085-1101. DOI: [10.1016/S0010-938X\(02\)00153-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00153-1).

137. Aramaki K. The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl // *Corros. Sci.* 2001. V. 43. P. 1573 -1588.
138. Aramaki K. Self-healing mechanism of an organosiloxane polymer film containing sodium silicate and cerium (III) nitrate for corrosion of scratched zinc surface in 0.5 M NaCl // *Corrosion Science*. 2002. V. 44. №. 7. P. 1621-1632. DOI: [10.1016/S0010-938X\(01\)00171-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00171-8).
139. Aramaki K. // *Proceedings of JSCE Materials and Environments*. 2001. P. 235.
140. Hamdy A.S., Doench I., Möhwald H. Assessment of a one-step intelligent self-healing vanadia protective coatings for magnesium alloys in corrosive media // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. №. 5. P. 2493-2502.
DOI: [10.1016/j.electacta.2010.11.103](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.103)
141. Sun R., Yang S., Lv T. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy with a calcium–phosphate–vanadium composite conversion coating // *Coatings*. 2019. V. 9. №. 6. P. 379.
DOI: [10.3390/coatings9060379](https://doi.org/10.3390/coatings9060379).
142. Jiang X., Guo R., Jiang S. Evaluation of self-healing ability of Ce–V conversion coating on AZ31 magnesium alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2016. V. 4. №. 3. P. 230-241. DOI: [10.1016/j.jma.2016.06.003](https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.06.003).
143. Yoganandan G., Premkumar K. P., Balaraju J. N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium–cerium conversion coating developed on AA2024 alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 270. P. 249-258.
DOI: [10.1016/j.surfcoat.2015.02.049](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.049).
144. Yasakau K. A., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L., Terryn H., Mol J.M.C., Gonzalez-Garcia Y. Novel and self-healing anticorrosion coatings using rare earth compounds // *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. 2014. P. 233-266. DOI: [10.1533/9780857093585.233](https://doi.org/10.1533/9780857093585.233).
145. Zhang J., Dai Y. Study on Properties of New Mg-Y-Nd-(La+Ce)-Zr Degradable Magnesium Alloy // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. V. 358. №. 5. P. 052059. DOI: [10.1088/1755-1315/358/5/052059](https://doi.org/10.1088/1755-1315/358/5/052059).
146. Azzeddine H., Hanna Abd., Dakhouche A., Rabani L., Scharnagl N., Dopita M., Brisset F., Helber A., Baudim T. Impact of rare-earth elements on the corrosion performance of binary magnesium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 829. P. 154569.
DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.154569](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154569)

147. Mahidashti Z., Shahrabi T., Ramezanzadeh B. A new strategy for improvement of the corrosion resistance of a green cerium conversion coating through thermal treatment procedure before and after application of epoxy coating // *Applied Surface Science*. 2016. V. 390. P. 623-632. DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.08.160](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.160).
148. Saei E., Ramezanzadeh B., Amini R., Salami Kalahi M. Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies // *Corrosion Science*. 2017. V. 127. P. 186-200. DOI: [10.1016/j.corsci.2017.08.017](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.017).
149. Hassannejad H., Moghaddasi M., Saebnoori Eh., Baboukani A.R. Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 725. P. 968-975. DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.07.253](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.253).
150. Eslami M., Fedel M., Speranza G., Deflorian F., Andersson N., Zanella C. Study of selective deposition mechanism of cerium-based conversion coating on Rheo-HPDC aluminium-silicon alloys // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 255. P. 449-462. DOI: [10.1016/j.electacta.2017.09.182](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.182).
151. Ramezanzadeh B., Vakili H., Amini R. Improved performance of cerium conversion coatings on steel with zinc phosphate post-treatment // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 30. P. 225-233. DOI: [10.1016/j.jiec.2015.05.026](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.026).
152. Stankiewicz A., Szczygieł I., Szczygieł B. Self-healing coatings in anti-corrosion applications // *Journal of Materials Science*. 2013. V. 48. P. 8041-8051. DOI: [10.1007/s10853-013-7616-y](https://doi.org/10.1007/s10853-013-7616-y).
153. Маленкова А.А., Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. церий-содержащие защитные покрытия на сплаве алюминия АМг6 // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. 32. №. 8 (204). С. 65-67.
154. Joshi S., Fahrenholtz W.G., O'Keefe M.J. Alkaline activation of Al 7075-T6 for deposition of cerium-based conversion coatings // *Surface and Coatings technology*. 2011. V. 205. №. 17-18. P. 4312-4319. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2011.03.073](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.073).
155. Cabello Mendez J.A., Perez Bueno J.J., Meas Vong Y., Martinez B.P. Cerium Compounds Coating as a Single Self-Healing Layer for Corrosion Inhibition on Aluminum 3003 // *Sustainability*. 2022. V. 14. №. 22. P. 15056. DOI: [10.3390/su142215056](https://doi.org/10.3390/su142215056).

156. Mendez J.A.C., Vong Y.M., Bueno J.J.P. Cerium and Other Rare Earth Salts as Corrosion Inhibitors – A Review // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022. V. 58. №. 4. P. 801-810. DOI: [10.1134/S2070205122040141](https://doi.org/10.1134/S2070205122040141).
157. Valero-Gómez A., Molina J., Pradas S., Lopez-Tendero M.J., Bosch F. Microencapsulation of cerium and its application in sol-gel coatings for the corrosion protection of aluminum alloy AA2024 // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. V. 93. P. 36-51. DOI: [10.1007/s10971-019-05151-8](https://doi.org/10.1007/s10971-019-05151-8).
158. Kumar N., Jyothirmayi A., Subasri R. Effect of Plasma Surface Pretreatment on Ce³⁺-Doped GPTMS-ZrO₂ Self-Healing Coatings on Aluminum Alloy // *ISRN Corrosion*. – 2012. V. 2. P. 1-9. DOI: [10.5402/2012/506560](https://doi.org/10.5402/2012/506560).
159. Carneiro J., Tedim J., Fernandes S.C.M., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Gandini A., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024 // *Progress in Organic Coatings*. 2012. V. 75. №. 1-2. P. 8-13. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2012.02.012](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.02.012).
160. Thiangpak P., Rodchanarowan A. Self-Healing Abilities of Shape-Memory Epoxy-Contained Polycaprolactone Microspheres Filled with Cerium (III) Nitrate Coated on Aluminum 2024-T3 // *ACS omega*. 2020. V. 5. №. 40. P. 25647-25654. DOI: [10.1021/acsomega.0c02622](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02622).
161. Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Lamaka Sv.V., Ferreira M.G.S. Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110. №. 11. P. 5515-5528. DOI: [10.1021/jp0560664](https://doi.org/10.1021/jp0560664).
162. Zhou S., Mao J. Evaluation of anticorrosive and self-healing performances of TiO₂-added cerium conversion coatings developed on 211Z aluminium alloy // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7. №. 2. P. 026556. DOI: [10.1088/2053-1591/ab748c](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab748c).
163. Kirdeikiene A., Girciene O., Gudaviciūte L., Jasulaitiene V., Selskis A., Tutliene S., Skruodiene M., Pilipavicius J., Juodkazyte J., Ramanauskas R. Self-Healing Properties of Cerium-Modified Molybdate Conversion Coating on Steel // *Coatings*. 2021. V. 11. №. 2. P. 194. DOI: [10.3390/coatings11020194](https://doi.org/10.3390/coatings11020194).
164. Jian S.Y., Yang C.Y., Chang J.K. Robust corrosion resistance and self-healing characteristics of a novel Ce/Mn conversion coatings on EV31 magnesium alloys // *Applied Surface Science*. 2020. V. 510. P. 145385. DOI: [10.1016/j.apsusc.2020.145385](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145385).

165. Черных Н.А., Баева Ю.И. Тяжелые металлы и здоровье человека // Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. 2004. №1(10). С. 125-134.
166. Nieboer E., Richardson D.H.S. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions // Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical. 1980. V. 1. №. 1. P. 3-26.
DOI: [10.1016/0143-148X\(80\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0143-148X(80)90017-8).
167. Hara T., Hoshuyama T., Takahashi K., Delgermaa V., Sorahan T. Cancer risk among Japanese chromium platers, 1976-2003 // Scandinavian journal of work, environment & health. 2010. V. 36. №. 3. P. 216-221. <https://www.jstor.org/stable/40967849>
168. Kubrak O.I., Lushchak V.I. Chromium toxicity: free radical aspects // Materials Science Research Journal. 2011. V. 5. №. 2/3. P. 185. DOI: [10.1016/j.cbpc.2010.06.003](https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2010.06.003).
169. Celardo I., Traversa E., Ghibelli L. Cerium oxide nanoparticles: a promise for applications in therapy // J Exp Ther Oncol. 2011. V. 9. №. 1. P. 47-51.
170. Bailey Z.S., Nilson E., Bates J. A., Oylowo A., Hockey K.S., Sajja V.S.S., Thorpr C., Rogers H., Dunn B., Frey A.S., Billings M.J., Sholar C.A., Hermundstsd A., Kumar C., Vord P.J., Rzigalinski B.A. Cerium oxide nanoparticles improve outcome after in vitro and in vivo mild traumatic brain injury // Journal of neurotrauma. 2016. V. 37. №. 12. P. 1452-1462. DOI: [10.1089/neu.2016.4644](https://doi.org/10.1089/neu.2016.4644).
171. Song W., Lee S.S., Savini M., Popp L., Colvin V.L., Segatori L. Ceria nanoparticles stabilized by organic surface coatings activate the lysosome-autophagy system and enhance autophagic clearance // ACS nano. 2014. V. 8. №. 10. P. 10328-10342. DOI: [10.1021/nm505073u](https://doi.org/10.1021/nm505073u).
172. Zhang H., He X., Zhanget Z. Zhang P., Li Y., Ma Y., Kuang Y., Zhao Y., Chai Z.. Nano-CeO₂ exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations // Environmental science & technology. 2011. V. 45. №. 8. P. 3725-3730. DOI: [10.1021/es103309n](https://doi.org/10.1021/es103309n).
173. Nalabotu S.K., Kolli M.B., Triest W.E., Ma J.Y., Manne N.D.P.K., Katta A., Addagarla H.S., Rice K.M., Blough E.R. Intratracheal instillation of cerium oxide nanoparticles induces hepatic toxicity in male Sprague-Dawley rats // International journal of nanomedicine. 2011. V. 6. P. 2327. DOI: [10.2147/ijn.s25119](https://doi.org/10.2147/ijn.s25119).
174. Leung Y.H., Yung M.M.N., Ng A.M.C., Ma A.P.Y., Wong S.W.Y., Chan Ch.M.N., Ng Y.H., Djuriscic A.B., Guo M., Wong M.T., Leung F.C.C., Chan W.K., Leung K.M.Y.,

- Lee H.K. Toxicity of CeO₂ nanoparticles–The effect of nanoparticle properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2015. V. 145. P. 48-59. DOI: [10.1016/j.jphotobiol.2015.01.017](https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.01.017)
175. Об утверждении правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации: постановление Правительства РФ от 29.07.2013 N 644: Утверждены постановлением Правительства Российской Федерации.
176. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
177. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Гигиенические нормативы с изменениями на 29 июня 2017 года (введено в действие 15 июня 2003 года).
178. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 года): приказ Минсельхоза России от 13 декабря 2016 года N 552.
179. ГН 2.1.5.1315-03 (с изменениями от 28 сентября 2007 г.). Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. 2003.
180. СанПиН 1.2.2353-08. Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы от 21 апреля 2008 г. № 27.
181. Sneller F.E.C., Kalf D.F., Weltje L. Wezel A. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs). 2000.
182. Бабко А.Н., Пятницкий И.В. Количесвенный анализ. М.: Высшая школа, 1962. 510 с.
183. Shirley D. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // *Physical Review B*. 1972. 5. P. 4709-4713. DOI: [10.1103/PhysRevB.5.4709](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709).

184. Scotfield H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1976. V. 8. P. 129-137. DOI: [10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1).
185. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля
186. ГОСТ 9.401 —2018. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов
187. ASTM D 1654-08. Standard test method for evaluation of painted or coated specimens to corrosive environments
188. ASTM B117-11. Standard Practice for operating salt spray (fog) apparatus
189. ISO 4536:1985. Metallic and non-organic coatings on metallic substrates. Saline droplets corrosion test (SD test)

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент № 2677579 на изобретение по теме исследования



Патент № 2797664 на изобретение по теме исследования



Патент № 2797664 на изобретение по теме исследования

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2797664

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева" (РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)*

Авторы: *Петрушина Анастасия Алексеевна (RU), Абрашов Алексей Александрович (RU), Григорян Неля Сетраковна (RU), Аснис Наум Аронович (RU), Ваграмян Тигран Ашотович (RU), Желудкова Екатерина Александровна (RU), Сундукова Алина Владимировна (RU)*

Заявка № **2023105706**

Приоритет изобретения **13 марта 2023 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **07 июня 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **13 марта 2043 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*



Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт проведения промышленных испытаний от ООО «Алабуга Машинери»

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО «Алабуга Машинери»

Афанов Н.Н.
«10» Октября 2023 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Желудковой Екатерины Александровны на тему «Разработка процесса бесхроматной пассивации гальванически оцинкованной стали»

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И.Менделеева: заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н., Ваграмян Т.А.; ассистент Желудкова Е.А.,

от ООО «Алабуга Машинери»: генеральный директор Афанов Н.Н.,

составили настоящий акт о том, что разработанный Желудковой Е.А. раствор бесхроматной пассивации оцинкованной стали следующего состава:

Компонент	Концентрация, г/л
Перий азотнокислый	5,9-6,5
Лантан азотнокислый	2,9-3,2
Перекись водорода	9,0-11,0 мл/л
Борная кислота	1,0-1,5
Пирофосфат натрия	0,08-0,12

внедрен в опытное производство ООО «Алабуга Машинери».

Раствор бесхроматной пассивации позволяет формировать покрытия, сопоставимые по защитной способности с радужными хроматными покрытиями. Разработанный процесс может быть использован для получения на оцинкованной поверхности конверсионных защитных покрытий и может быть использован в качестве защитно-декоративных финишных покрытий на цинке, а также для получения на оцинкованной поверхности адгезивно-защитных конверсионных слоев под ЛКП в автомобиле-, машино-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности.

Акт подписали:

От РХТУ им. Д.И.Менделеева

От ООО «Алабуга Машинери»

Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

Генеральный директор


Ваграмян Т.А.
«10» Октября 2023 г.


Афанов Н.Н.
«10» Октября 2023 г.

Ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии


Желудкова Е.А.
«10» Октября 2023 г.


Акт проведения промышленных испытаний от НПП «СЭМ.М»

Страница 1



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Желудковой Екатерины Александровны на тему «Разработка процесса бесхроматной пассивации гальванически оцинкованной стали»

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И. Менделеева: заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н., Ваграмян Т.А.; доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, к.т.н. Абрашов А.А.; ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии Желудкова Е.А.,

от ООО ПК «НПП СЭМ.М»: генеральный директор Архипов Е.А.,

составили настоящий акт о том, что растворы бесхроматной пассивации оцинкованной стали следующих составов:

1. Кремнийсодержащий раствор пассивации

Компонент	Концентрация, г/л
Метасиликат натрия	23,0-28,0
Перекись водорода	23,0-28,0
ОЭДФ	0,2-0,3
Сахарин	0,4-0,6
Пирофосфат натрия	0,003-0,01
Серная кислота, мл	6,5-7,0 (до pH 2,0)

2. Церий-, лантансодержащий раствор пассивации

Компонент	Концентрация, г/л
Церий азотнокислый	5,9-6,5
Лантан азотнокислый	2,9-3,2
Перекись водорода	9,0-11,0 мл/л
Борная кислота	1,0-1,5
Пирофосфат натрия	0,08-0,12

внедрены в опытное производство на гальваническом участке ООО ПК «НПП СЭМ.М».

Растворы бесхроматной пассивации позволяют формировать покрытия, имеющие следующие преимущества:

- покрытия по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными покрытиями,
- церий-, лантансодержащие покрытия обладают способностью к самозалечиванию;
- отсутствие в составе растворов ионов хрома Cr(VI) и Cr(III);
- покрытия могут применяться как в качестве финишных, так и в качестве адгезионного подслоя под окрашивание.

Страница 2

Разработанные покрытия могут быть использованы в автомобиле-, машино-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности.

Акт подписали:

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

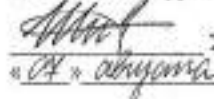
Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии


Ваграмян Т.А.
«07» августа 2023 г.

Доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии


Абрашов А.А.
«07» августа 2023 г.

Ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии


Желудкова Е.А.
«07» августа 2023 г.

От ООО ПК «НПП СЭМ.М»

Генеральный директор


Архипов Е.А.
«07» августа 2023 г.