



Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 620.197.2: 621.794.61

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18014

**Бесхроматная пассивация оцинкованной стали в растворе
на основе нитрата лантана**

***А. А. Абрашов✉, Н. С. Григорян, Н. Д. Кондратьева, Е. А. Желудкова,
В. С. Мирошников, Д. В. Мазурова***

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Поступила в редакцию: 01.12.2020 г., после доработки: 16.12.2020 г., принята в печать: 18.12.2020 г.

Аннотация – Настоящая работа посвящена разработке технологии осаждения лантансодержащих покрытий в качестве альтернативы традиционным процессам хромирования, которые в настоящее время не рекомендуются к применению в связи с токсичностью ионов Cr(VI). Разработана процедура получения лантансодержащих покрытий на оцинкованной стали из водных растворов на основе нитрата лантана и пероксида водорода, и изучены их свойства. Установлено, что толщина полученных лантансодержащих покрытий составляет около 135 нм. Обсуждается механизм образования покрытий. Определены оптимальные условия получения покрытий. В результате проведенных исследований показано, что разработанные лантансодержащие пассивирующие покрытия на оцинкованной стали по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными покрытиями и в то же время превосходят их с точки зрения экологической безопасности.

Ключевые слова: защита от коррозии, обработка поверхности, конверсионные покрытия, бесхроматная пассивация цинка, лантансодержащие покрытия.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 620.197.2: 621.794.61

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18014

**Chromate-free passivation of galvanized steel in solution based
on lanthanum nitrate**

***Alexey A. Abrashov✉, Nelya S. Grigoryan, Natalia D. Kondrat'eva,
Ekaterina A. Zheludkova, Vladimir S. Miroshnikov, and Diana V. Mazurova***

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Received: December 1, 2020, Revised: December 16, 2020, Accepted: December 18, 2020

Abstract – The present work is focused on the development of both effective and safe technology for deposition of lanthanum-containing coatings as an alternative in comparison to the traditional chromating processes, which are currently not recommended for use due to the well-known toxicity

of Cr(VI) ions. A procedure has been developed for obtaining lanthanum-containing coatings on galvanized steel from aqueous solutions based on lanthanum nitrate and hydrogen peroxide, and the properties of the obtained coatings have been studied. The thickness of the resulting lanthanum-containing coatings is found to be ~135 nm. The mechanism of coating formation is discussed. The optimal conditions for obtaining coatings are determined. The results of the study indicate that the developed lanthanum-containing passivating coatings on galvanized steel are comparable to chromate coatings in terms of corrosion resistance and protective ability and, at the same time, leave them behind in terms of environmental safety.

Keywords: corrosion protection, surface treatment, conversion coatings, chromate-free zinc passivation, lanthanum-containing coatings.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее популярным способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий, широко применяемых в производстве различных металлических конструкций, является 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, терактов) присутствующие в них хромат-ионы наносят ей непоправимый экологический ущерб [1, 2].

Гидроксохроматы хрома и цинка, присутствующие в хроматных пленках, весьма токсичны и являются канцерогенами. По данным [3], в одном автомобиле общая поверхность хроматированных деталей составляет до 10 кв. метров и содержит до 4 г шестивалентного хрома. При мировом производстве около 60 млн автомобилей в год, количество водорастворимых соединений шестивалентного хрома, разносимых автомобилями по Земле ежегодно, исчисляется сотнями тонн. Каждый год в странах ЕЭС отработанные транспортные средства образуют от 8 до 9 млн т отходов.

Автомобилестроение стало отраслью, в которой проблема исключения шестивалентного хрома при финишной обработке цинковых покрытий решается законодательно. Проблема замены процессов хроматирования на более безопасные процессы стала особенно актуальной после принятия в 2000 г. европейской Директивы 2000/53/ЕС «О конечном сроке эксплуатации транспортного средства» («End of Life Vehicle»), ограничивающей присутствие Cr(VI) в покрытиях [4], а также дополнений к указанной директиве, полностью запрещающих с июля 2007 г. использование Cr(VI) в конверсионных покрытиях на оцинкованных поверхностях при изготовлении автомобилей [5]. Директивы RoHS [6] и WEEE [7] запрещают присутствие Cr(VI) в металлических покрытиях электрического и электронного оборудования. Использование Cr(VI) ограничивают также регламенты REACH [8] и ТР ЕАЭС 037/2016 [9]. В связи с изложенным, остро стоит вопрос разработки бесхроматных процессов пассивации цинковых покрытий, не уступающих по характеристикам традиционным процессам хроматирования.

В ряде случаев процессы хроматирования предлагается заменять на процессы пассивирования в молибдатных [10–12], титан-, цирконий- или

кремнийсодержащих растворах [13–17], или растворах кристаллического фосфатирования с последующей пропиткой покрытий ингибирующими композициями [18].

По мнению ряда авторов, одним из наиболее перспективных процессов бесхроматной пассивации цинка является процесс нанесения конверсионных покрытий на основе редкоземельных металлов [19–24].

Настоящая работа посвящена разработке технологии нанесения на оцинкованные поверхности защитных конверсионных лантансодержащих покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов использовали оцинкованные гальваническим способом пластины холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении. Цинкование стальных образцов проводилось в слабоокислом электролите состава: ZnCl_2 60–120 г/л; NH_4Cl 200–220 г/л; H_3BO_3 20 г/л; ЦКН-3 30 мл/л ($i_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$; t 20°C; pH 4,5–6,0).

Для приготовления растворов в работе применялись химические реактивы марок «ч», «ч. д. а.» и дистиллированная вода.

Защитную способность покрытий определяли методом нанесения капли 5%-ного раствора уксуснокислого свинца [25]. Согласно данному методу, защитная способность покрытия оценивалась в секундах, как время до изменения цвета контрольного участка от стандартной окраски покрытия до сплошного черного пятна под каплей раствора на цинковой основе.

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур образцы прогревались в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ в течение 1 ч при температуре 160°C, 200°C, 250°C и 300°C.

Состав поверхностных слоев изучали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Образцы с покрытием фиксировались в держателе и помещались в камеру предварительного вакуумирования установки OMICRON ESCA+ XPS (Германия). Затем образцы переносили в камеру анализатора, где давление поддерживалось на уровне не выше $8 \cdot 10^{-10}$ мбар. Использовалось излучение $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 эВ; мощность-252 Вт). Энергия прохождения анализатора составляла 20 эВ. Чтобы учесть заряд образцов, положение пиков XPS было стандартизировано относительно пика C1s углеводородных примесей из атмосферы; энергия связи E_b пика принималась равной 285,0 эВ. Спектры были разложены после вычитания фона, определенного по методу Ширли [26]. Положение пика определялось с точностью $\pm 0,1$ эВ. Соотношения компонентов рассчитывались с использованием интегральных интенсивностей под пиками с учетом поперечных сечений фотоионизации σ соответствующих электронных оболочек [27]. Используя интегральную интенсивность пиков и программное обеспечение MultiQuant [28], рассчитывали толщину слоев, образовавшихся на поверхности, с учетом среднего свободного пробега электронов λ , определяемого по формуле Кампсона и СЭА [29]. При анализе полученных спектров считали, что анализирующий луч пробивает материал на глубину

5 нм, т.е. полученные РФЭ-спектры соответствуют слою материала толщиной 5 нм [30].

Коррозионные испытания покрытий проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117 и ГОСТ 9.401-91 [31, 32].

Стойкость конверсионных покрытий к истиранию исследовалась на модернизированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135 (Elcometer Instruments Ltd., Великобритания) [17, 23]. Плоские образцы с покрытиями крепились к рычагам установки и прижимались к фетровому диску при одинаковой внешней нагрузке на оба рычага, равной 3,5 Н/см². Истирание образцов осуществлялось при вращении фетрового диска со скоростью вращения 60 об/мин. Стойкость образцов к истиранию оценивалась по количеству циклов до появления первых заметных глазу признаков истирания. Один цикл составлял один полный круг фетрового диска.

Толщина покрытий определялась эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра Sentech SENresearch (SENTECH Instruments GmbH, Германия) на твердотельном лазере LSM-S-111 с зеленым светофильтром [33, 34].

Определение содержания лантана в растворе проводили методом калибровочных кривых на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu Corporation, Япония), используя пластиковые кюветы для жидкостей с майларовой пленкой.

Определение содержания пероксида водорода проводили титрованием перманганатометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом литературных данных в качестве базового раствора был выбран раствор, содержащий ионы лантана, которые вводились в раствор в виде его азотнокислой соли $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, и пероксид водорода (H_2O_2).

В таблицах 1, 2 приведено сравнение лантан- и хром(VI)-содержащих растворов по экологической опасности. Анализ приведенных данных показывает, что по всем показателям лантансодержащие соединения менее опасны чем соединения хрома(VI), а тот факт, что в 2018 г. в Российской Федерации вступил запрет на применения Cr^{6+} в изделиях электротехники и радиоэлектроники делает замену токсичных растворов хроматирования на лантансодержащие еще более актуальной [9].

Таблица 1. Экологические показатели La-содержащих и Cr(VI)-содержащих растворов

Table 1. Environmental indicators of La-containing and Cr(VI) -containing solutions

Показатель	La ³⁺	Cr ⁶⁺
ПДК _{возд. раб.з.} , мг/м ³ (ГОСТ 12.1.005-88; ГН 2.2.5.1313-03)	6	0,01
Класс опасности (ГОСТ 12.1.005-88; ГН 2.2.5.1313-03)	3	1
ПДК _{рыб. хоз.} , мг/л (рыбохозяйственный норматив)	0,05	0,02
ПДК _{вод. пит.} , мг/л (ГН 2.1.5.1315-03)	0,05	0,05
Канцерогенность (СанПиН 1.2.2353-08)	–	+

Таблица 2. Предельно допустимые концентрации La^{3+} и Cr^{6+} в питьевой воде, мг/л**Table 2.** Maximum Allowable Concentrations of La^{3+} and Cr^{6+} in drinking water, mg/l

Показатель	La^{3+}	Cr^{6+}
Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ)	не нормируется	0,05
Агентство по охране окружающей среды США (U.S.EPA)	не нормируется	не нормируется
Европейский Союз	не нормируется	0,05

Установлено, что в интервале концентраций 9–15 г-ион/л La^{3+} и 10–20 мл/л пероксида водорода в таком растворе, на поверхности оцинкованных образцов при температуре 25°C и pH = 3 формируются однородные бесцветно-голубые покрытия (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость защитной способности лантансодержащих покрытий от концентраций $[\text{La}^{3+}]$ и $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($t = 25^\circ\text{C}$; pH = 3; $\tau = 45$ с)**Table 3.** Dependence of protective ability of lanthanum-containing coatings on $[\text{La}^{3+}]$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]$ concentrations ($t = 25^\circ\text{C}$; pH = 3; $\tau = 45$ с)

		Лантан (La^{3+})					
		по металлу, г-ион/л					
		1	3	6	9	12	15
H_2O_2 , мл/л	0	0	0	0	0	0	0
	5	6	6	29	35	29	48
	10	5	14	50	83	90	63
	15	6	9	24	58	80	52
	20	7	7	48	72	80	88
	30	4	11	30	29	17	30
	40	4	3	6	7	7	20

Было выявлено, что формирование покрытия при температуре 25°C и pH = 3 завершается в течение 120 с, а защитная способность покрытий за это время достигает максимума и далее практически не изменяется (рис. 1). Толщина покрытий при этом достигает 135 нм, что сопоставимо с толщиной хроматных покрытий (до 1000 нм). Следует отметить, что защитная способность хроматных покрытий по методу Акимова сопоставима с защитной способностью La-содержащих покрытий (40–80 с).

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 1,5–3,9 ед. До достижения значения pH = 1,5 образуются неравномерные покрытия, а при pH более 3,9 ед. покрытия не формируются, а в рабочем растворе выпадает осадок гидроксида лантана $\text{La}(\text{OH})_3$.

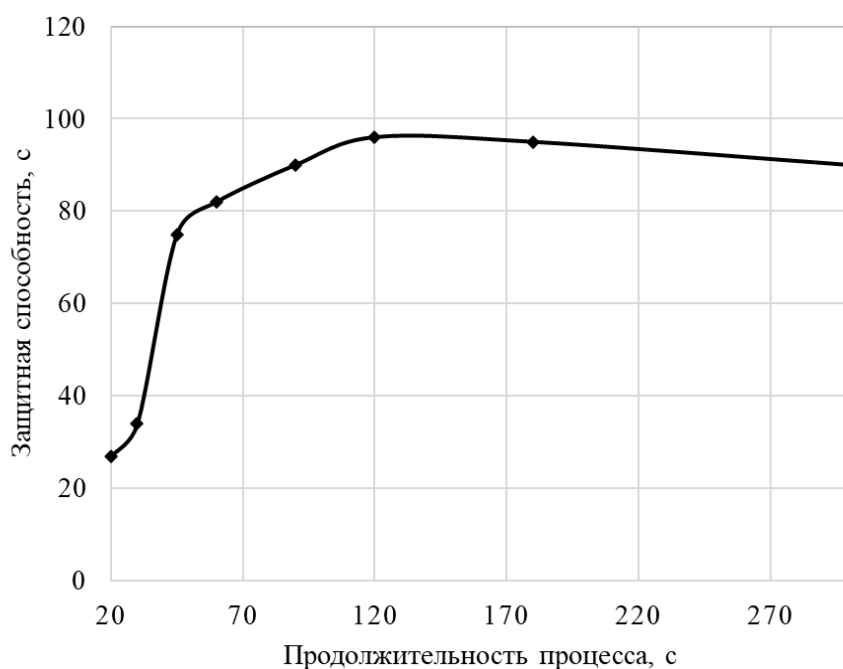
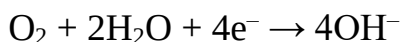


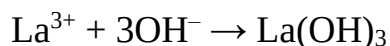
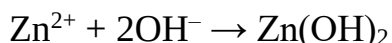
Рис. 1. Зависимость защитной способности покрытий от продолжительности процесса. Условия: $[La^{3+}] = 9$ г-ион/л, $[H_2O_2] = 20$ мл/л H_2O_2 , $t = 25^\circ C$, $pH = 3$.

Fig. 1. Dependence of the protective ability of coatings on the duration of the process. Conditions: $[La^{3+}] = 9$ г-ион/л, $[H_2O_2] = 20$ мл/л H_2O_2 , $t = 25^\circ C$, $pH = 3$.

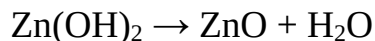
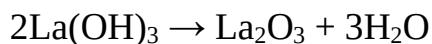
В этой области pH происходит растворение цинковой подложки и протекают следующие реакции:



Образующиеся ионы цинка, а также ионы La^{3+} переходят в гидроксиды цинка и лантана:



При последующей сушке происходит обезвоживание получаемых покрытий в соответствии с реакциями:



Приведенные реакции описывают механизм формирования лантансодержащего покрытия, которое, по-видимому, состоит из оксидов La_2O_3 и ZnO .

Это предположение подтверждается результатами исследования химического состава методом рентгенофотозлектронной (РФЭ) спектроскопии. Обзорные РФЭ-спектры покрытий выявили наличие в покрытии соединений лантана, цинка и кислорода. Отдельные спектры элементов позволили установить, что цинк включается в покрытие в виде ZnO , а лантан (рис. 2)

присутствует в покрытии в виде оксида La(III) , что согласуется с литературными данными [24].

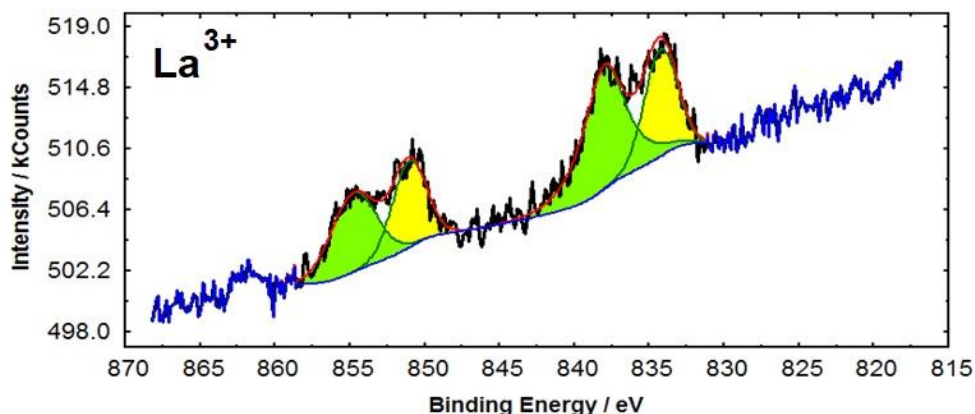


Рис. 2. Индивидуальный РФЭ-спектр лантана.

Fig. 2. XPS spectrum of lanthanum.

Исследования показали, что в интервале температур раствора 30–45°C формируются покрытия, максимальная защитная способность которых составляет 85–95 с. При нагревании раствора свыше 45°C покрытия становятся не сплошными, пористыми, их внешний вид ухудшается, защитная способность снижается. С учетом этих результатов в качестве рабочего был выбран интервал температур раствора 30–45°C.

Известным недостатком растворов, содержащих пероксид водорода, является невысокая стабильность, связанная с его разложением. В разработанном растворе содержание пероксида водорода в рабочем растворе за 30 дней хранения снижалось на 4,7 г/л. Была исследована возможность повышения стабильности раствора за счет введения в него таких известных стабилизаторов пероксида водорода, как сахарин и пирогосфат калия [35]. Было установлено, что наименьшее разложение пероксида водорода наблюдается при введении в раствор 20 мг/л пирогосфата калия. За тридцать дней хранения концентрация H_2O_2 уменьшается в этом случае на 1,1 г/л. Следует отметить, что введение в рабочий раствор стабилизатора пероксида водорода не оказывало негативного влияния на характеристики процесса и покрытий.

Изучено влияние температуры сушки на защитную способность получаемых покрытий и установлено, что слои с максимальной защитной способностью (85 с) формируются при температуре сушки 60–120°C и продолжительности 10–15 мин. Сушка при более высоких температурах неблагоприятно отражается на свойствах покрытий.

Известным недостатком хроматных покрытий является низкая термостойкость: при нагревании до температуры 160°C они утрачивают защитную способность. Это может быть критично, например, для деталей,

работающих в подкапотном пространстве или других «горячих» точках автомобиля.

Для определения термостойкости разработанных лантансодержащих покрытий, образцы прогревались в течение 1 ч при температурах 160, 200, 250 и 300°C. Было установлено, что защитная способность лантансодержащих покрытий не только не снизилась после термообработки при 160°C, но даже возросла с 84 до 90 с (рис. 3), в то время как защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, резко снизилась с 40 до 12 с. Показано, что лантансодержащие покрытия выдерживают температуры до 250°C. При нагревании до температур 300°C и выше разрабатываемые покрытия утрачивают защитную способность.

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана (рис. 4) показали, что время до появления первых очагов белой коррозии на лантансодержащих покрытиях составляет 48 ч, что несколько ниже времени (72 ч), регламентируемом стандартами ISO 9227:2012 и ГОСТ ISO 4042-2015 для радужных хроматных покрытий и гораздо выше для бесцветных хроматных покрытий (24 ч). Следует отметить, после термообработки защитная способность разработанных покрытий заметно выше (80 ч), чем у аналога (12–13 ч).

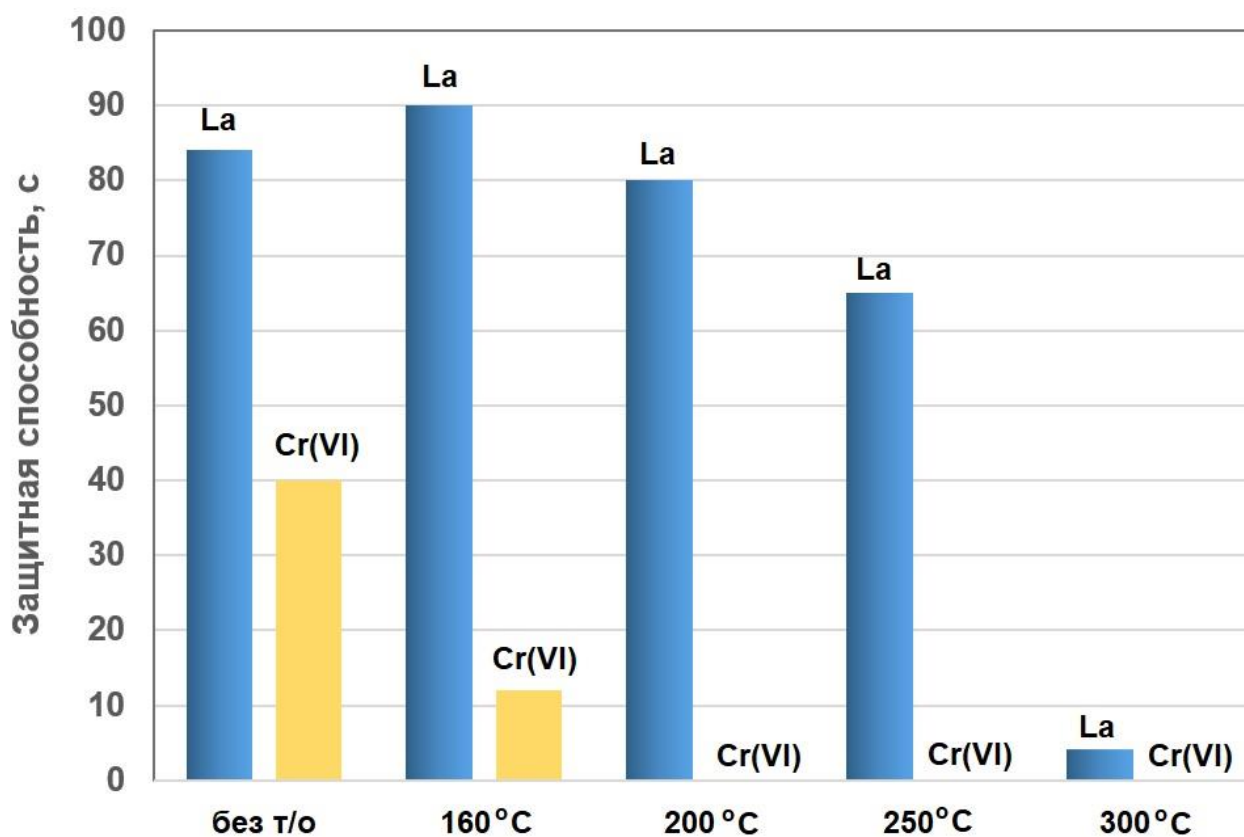


Рис. 3. Результаты испытаний образцов с конверсионными покрытиями в условиях высоких температур (термошок).

Fig. 3. Results of testing samples with conversion coatings at high temperatures (thermal shock).

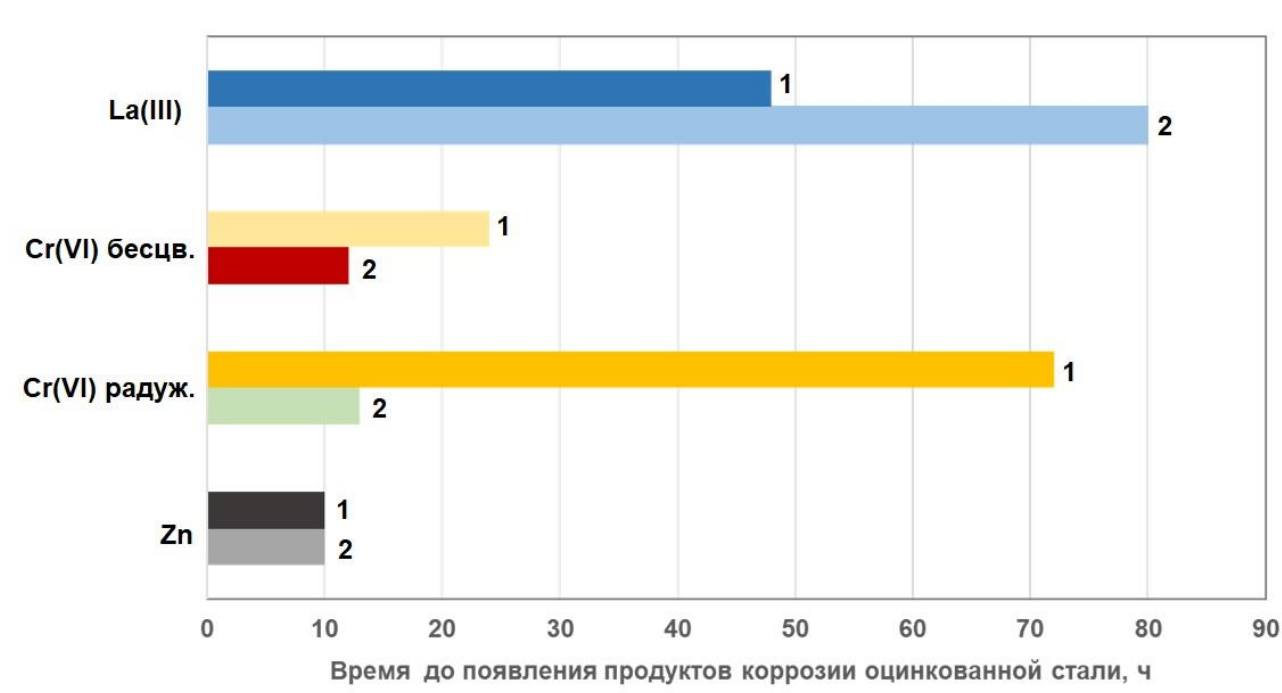


Рис. 4. Результаты коррозионных испытаний покрытий в камере соляного тумана: 1 – до термошока, 2 – после термошока.

Fig. 4. Protective capacity of coatings (time before appearance of first zinc corrosion sites) according to the results of tests in a salt-spray chamber (ASTM B117 and GOST 9.401-911) before thermal shock (1) and after the thermal shock (2).

Несмотря на меньшую толщину, лантансодержащие покрытия продемонстрировали бóльшую износостойкость (950 оборотов войлочного диска до полного съема покрытия), чем хроматные (600 оборотов диска).

Изучена стабильность предлагаемого раствора и показано, что концентрация La^{3+} и пероксида водорода уменьшается по мере увеличения обработанной площади оцинкованной стали. На практике растворы чаще всего готовят не из отдельных компонентов, а из жидких концентратов, поставляемых специализированными предприятиями-изготовителями. В связи с этим рассчитан состав концентрата, на основе которого может быть приготовлен разработанный раствор и которым можно было бы осуществлять корректировку раствора в ходе эксплуатации.

При корректировке раствора в ходе длительной эксплуатации этим концентратом через каждые $0,4 \text{ м}^2/\text{л}$ обработанной поверхности было выявлено, что концентрация слоеобразующих компонентов поддерживается постоянной. Следует отметить, что при накоплении в лантансодержащем растворе 70 г/л Zn^{2+} качество получаемых покрытий ухудшается (в растворе хроматирования при накоплении $10\text{--}15 \text{ г/л Zn}^{2+}$) и дальнейшая корректировка становится невозможной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты показывают, что разработанные лантансодержащие пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с

радужными и бесцветными хроматными покрытиями, но в отличие от последних, выдерживают термошок без ухудшения защитных характеристик и являются более износостойкими. При этом разработанные покрытия свободны от ионов Cr(VI) и поэтому значительно выигрывают с точки зрения экологической безопасности, что отвечает современным требованиям, принятым для соответствующих покрытий в автомобилестроении, электротехнике и радиоэлектронике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Project Number X-2020-028.

Список литературы:

1. Окулов В.В. (2008). *Цинкование. Техника и технология*. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус.
2. Гарднер А., Шарф Д. (2002). Эффективная замена хроматных растворов пассивирования гальванических покрытий цинком и его сплавами. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 10(4), 39 - 45.
3. Botarri P., Preux C. (2001). Passivations a base de chrome trivalent dans l'industrie automobile: Quelles performances? *Galvano organo. Traitement de Surface & Peinture*, 717, 845.
4. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 "End-of-live-vehicles". *Official Journal of the European Communities*, 43(L269), 34 - 43 (утв. Парламентом и Советом Европы 18.09.2000).
5. Bhatt H.A. (2002). Replacement of Hexavalent Chromium in Automotive Industry for ELV Directive, Technical Paper, Sur/Fin, 6/2002, Chicago.
6. Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании» (утв. Европейским парламентом и Советом 08.06.2011).
7. Директива 2002/96/ЕС «Об отходах электрического и электронного оборудования» (утв. Европейским парламентом и Советом 27.01.2003).
8. Регламент (ЕС) №1907/2006 касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам (утв. Европейским парламентом и Советом ЕС 18.12.2006).
9. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения /опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). (утв. Советом Евразийской экономической комиссии 18.10.2016 (№113)).
10. Zhou W., Sheng L., Xin S., Wang J., Kang Y., Wu S. (2013). Effect of molybdate bath service life on corrosion resistance of conversion coating deposited on hot dip galvanized steel. *Advanced Materials Research*, 750-752, 2012 - 2016.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.2012>
11. Liu G.M., Yang L., Du N. (2011). Study of molybdate-phytic acid passivation on galvanised steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(4), 542 - 546.
<https://doi.org/10.1179/147842209X12579401586528>
12. Мешалкин В.П., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Уточкина Д.С. (2018) Разработка и исследование свойств нового защитно-декоративного, конверсионного,

экологически безопасного, молибденсодержащего покрытия оцинкованных поверхностей. *Доклады Академии наук*, 480(5), 555 - 558.

<https://doi.org/10.7868/S086956521805-0011>

13. Milosev I., Frankel G.S. (2018). Review—conversion coatings based on zirconium and/or titanium. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(3), C127 - C144.
<https://doi.org/10.1149/2.0371803jes>
14. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Волкова А.Э., Яровая О.В., Ваграмян Т.А. (2016). Защитные титансодержащие нанопокрyтия на оцинкованной стали. *Гальванотехника и обработка поверхности*, 24(2). 28 - 34. DOI: [10.47188/0869-5326_2016_24_2_28](https://doi.org/10.47188/0869-5326_2016_24_2_28)
15. Mohammadloo H.E., Sarabi A.A., Alvani A.A.S., Salimi R., Sameie H. (2013). The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film. *Materials and Corrosion*, 64(6), 535 - 543.
<https://doi.org/10.1002/maco.201106384>
16. Fan Y., Lin P., Shi S. (2011). Silicate-based passivation technique on alkaline electrodeposited zinc coatings. *Advanced Materials Research*, 154-155, 433 - 436.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.433>
17. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А., Аснис Н.А. (2019). Кремнийсодержащий раствор для пассивации цинковых покрытий. *Журнал прикладной химии*, 92(10), 1344 - 1351. DOI: [10.1134/S004446181910013X](https://doi.org/10.1134/S004446181910013X)
18. Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A., Abrashov A.A., Piskareva A.I., Yur'eva G.A., Shtil'man M.I. (2014). New anticorrosion coatings based on crosslinked copolymers of pyrrole and epoxy-containing compounds. *International Polymer Science & Technology*, 41(4), T53 - T60. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100409>
19. Liu G., Yu F., Yang L., Tian J., Du N. (2009). Cerium-tannic acid passivation treatment on galvanized steel. *Rare metals*, 28(3), 284 - 288. <https://doi.org/10.1007/s12598-009-0056-9>
20. Fan Y., Jiang Y., Zhou R. (2011). New passivating method to galvanized Zn coatings on steel substrate. *Advanced Materials Research*, 163-167, 4555 - 4558.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.163-167.4555>
21. Johnson B.Y., Edington J., O'Keefe M.J. (2003). Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings. *Materials Science and Engineering*, 361(1-2), 225 - 231. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00516-1)
22. Song Y.-K., Mansfeld F. (2006). Technical Note: Corrosion protection of electrogalvanized steel by a cerium-based conversion coating. *Corrosion*, 62(12), 1067 - 1073 .
<https://doi.org/10.5006/1.3278240>
23. Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. (2018). Церийсодержащий раствор для бесхроматной пассивации цинковых покрытий. *Коррозия: материалы, защита*, 4, 27 - 33.
24. Kőszegi S., Felhősi I., Kármán F.H., Kálmán E. (2005). Temporary corrosion protection of galvanised steel by coatings containing cerium, yttrium and lanthanum. *Materials Science Forum*, 474, 219 - 224. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.473-474.219>
25. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
26. Woicik J.C. (2016). *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*. ChamCity, Switzerland: Springer International Publishing.
27. Shirley D.A. (1972). High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5, 4709 - 4713. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
28. Scofield J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8(2), 129 - 137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
29. Mohai M. (2004). XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software. *Surf. Interface Anal.*, 36, 828 - 832. <https://doi.org/10.1002/sia.1775>

30. Cumpson P.J., Seah M.P. (1997). Elastic scattering corrections in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in Overlayer, Substrate experiments, *Surf. Interface Anal.*, 25, 430 - 446. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199706\)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7)
31. ASTM B117-11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
32. ГОСТ 9.401-91. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.
33. Laha P., Schram T., Terry H. (2002). Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al. *Surface and Interface Analysis*, 34(1), 677 - 680. <https://doi.org/10.1002/sia.1386>
34. Roeseler A. (2005). Spectroscopic Infrared Ellipsometry. In: *Handbook of Ellipsometry*, W. Andrew, 763 - 798. <https://doi.org/10.1016/B978-081551499-2.50013-7>
35. Jones C.W. (1999). *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. UK: The Royal Society of Chemistry, pp. 72 - 73. <https://doi.org/10.1039/9781847550132>

References:

1. Okulov, V.V. (2008). *Zinc Plating. Procedure and Technology*. Ed. by V.N. Kudryavtsev. M.: Globus (in Russ).
2. Gardner, A., & Sharf, D. (2002). Effective replacement of chromate solutions for passivation of galvanic coatings with zinc and its alloys. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti = Electroplating & Surface Treatment*, 10(4), 39 - 45 (in Russ).
3. Botarri, P., & Preux, C. (2001). Passivations a base de chrome trivalent dans l'industrie automobile: Quelles performances? *Galvano organo. Traitement de Surface & Peinture*, 717, 845.
4. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on End-of Life Vehicles. (2000). *Off. J. Eur. Communities: Legis.*, 43(L269), 34 - 43.
5. Bhatt, H.A. (2002). Replacement of Hexavalent Chromium in Automotive Industry for ELV Directive, Technical Paper, Sur/Fin, 6/2002, Chicago.
6. Directive 2011/65/EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.
7. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE).
8. Regulation (EC) no. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), Establishing a European Chemicals Agency.
9. Technical Regulation of the Eurasian Economic Union TR EAWU 037/2016 on Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. Adopted on October 18, 2016.
10. Zhou, W., Sheng, L., Xin, S., Wang, J., Kang, Y., & Wu, S. (2013). Effect of molybdate bath service life on corrosion resistance of conversion coating deposited on hot dip galvanized steel. *Advanced Materials Research*, 750-752, 2012 - 2016. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.2012>
11. Liu, G.M., Yang, L., & Du, N. (2011). Study of molybdate-phytic acid passivation on galvanised steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46(4), 542 - 546. <https://doi.org/10.1179/147842209X12579401586528>
12. Meshalkin, V.P., Abrashov, A.A., Vagramyan, T.A., Grigoryan, N.S., & Utochkina, D.S. (2018). Development of composition and investigation of properties of a new, environmentally friendly molybdenum-containing decorative protective conversion coating on zinc-plated surfaces. *Doklady Chemistry*, 480(2), 132 - 135. <https://doi.org/10.1134/S0012500818060046>

13. Milosev, I., & Frankel, G.S. (2018). Review – conversion coatings based on zirconium and/or titanium. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(3), C127 - C144.
<https://doi.org/10.1149/2.0371803jes>
14. Abrashov, A.A., Grigoryan, N.S., Volkova, A.E., Yarovaya, O.V., & Vagramyan, T.A. (2016). Protective titanium oxide nanocoatings on zinc-plated steel. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti = Electroplating & Surface Treatment*, 24(2), 28 - 34 (in Russ). DOI: [10.47188/0869-5326_2016_24_2_28](https://doi.org/10.47188/0869-5326_2016_24_2_28).
15. Mohammadloo, H.E., Sarabi, A.A., Alvani, A.A.S., Salimi, R., & Sameie, H. (2013). The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film. *Materials and Corrosion*, 64(6), 535 - 543.
<https://doi.org/10.1002/maco.201106384>
16. Fan, Y., Lin, P., & Shi, S. (2011). Silicate-based passivation technique on alkaline electrodeposited zinc coatings. *Advanced Materials Research*, 154-155, 433 - 436.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.433>
17. Abrashov, A.A., Grigoryan, N.S., Zheludkova, E.A., Vagramyan, T.A., & Asnis, N.A. (2019). Silicon-containing solution for passivation of zinc coatings. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92(10), 1432-1438. <https://doi.org/10.1134/S1070427219100136>
18. Mezhuev, Ya.O., Korshak, Yu.V., Vagramyan, T.A., Abrashov, A.A., Piskareva, A.I., Yur'eva, G.A., & Shtil'man, M.I. (2014). New anticorrosion coatings based on crosslinked copolymers of pyrrole and epoxy-containing compounds. *International Polymer Science & Technology*, 41(4), T53 - T60. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100409>
19. Liu, G., Yu, F., Yang, L., Tian, J., & Du, N. (2009). Cerium-tannic acid passivation treatment on galvanized steel. *Rare metals*, 28(3), 284 - 288. <https://doi.org/10.1007/s12598-009-0056-9>
20. Fan, Y., Jiang, Y., & Zhou, R. (2011). New passivating method to galvanized Zn coatings on steel substrate. *Advanced Materials Research*, 163-167, 4555 - 4558.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.163-167.4555>
21. Johnson, B.Y., Edington, J., & O'Keefe, M.J. (2003). Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings. *Materials Science and Engineering*, 361(1-2), 225 - 231. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00516-1)
22. Song, Y.-K., & Mansfeld, F. (2006). Technical Note: Corrosion protection of electrogalvanized steel by a cerium-based conversion coating. *Corrosion*, 62(12), 1067 - 1073.
<https://doi.org/10.5006/1.3278240>
23. Zheludkova, E.A., Abrashov, A.A., Grigoryan, N.S., Asnis, N.A., & Vagramyan, T.A. (2019). Cerium-containing solution for chromate-free passivation of zinc coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55(7), 1329 - 1334. <https://doi.org/10.1134/S2070205119070190>
24. Kőszegi, S., Felhősi, I., Kármán, F.H., & Kálmán, E. (2005). Temporary corrosion protection of galvanised steel by coatings containing cerium, yttrium and lanthanum. *Materials Science Forum*, 474, 219 - 224. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.473-474.219>
25. GOST (State Standard) 9.302-88. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods (in Russ).
26. Woicik, J.C. (2016). *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*. ChamCity, Switzerland: Springer International Publishing.
27. Shirley, D.A. (1972). High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5, 4709 - 4713. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
28. Scofield, J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8(2), 129 - 137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
29. Mohai, M. (2004). XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software. *Surf. Interface Anal.*, 36, 828 - 832. <https://doi.org/10.1002/sia.1775>
30. Cumpson, P.J., & Seah, M.P. (1997). Elastic scattering corrections in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in Overlayer,

Substrate experiments, *Surface and Interface Analysis*, 25, 430 - 446.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199706\)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7)

31. ASTM B117-11. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
32. GOST (State Standard) 9.401-91: Unified System of Corrosion and Ageing Protection. Paint Coatings. General Requirements and Methods of Accelerated Tests on Resistance to the Action of Climatic Factors (in Russ).
33. Laha, P., Schram, T., & Terry, H. (2002). Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al. *Surface and Interface Analysis*, 34(1), 677 - 680. <https://doi.org/10.1002/sia.1386>
34. Roeseler, A. (2005). Spectroscopic Infrared Ellipsometry. In: *Handbook of Ellipsometry*, W. Andrew, 763 - 798. <https://doi.org/10.1016/B978-081551499-2.50013-7>
35. Jones, C.W. (1999). *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. UK: The Royal Society of Chemistry, pp. 72 - 73. <https://doi.org/10.1039/9781847550132>