

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЙ РАСТВОР ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© А. А. Абрашов, Н. С. Григорян, Е. А. Желудкова, Т. А. Ваграмян, Н. А. Аснис

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2019 г.

После доработки 5 июня 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Разработан процесс бесхроматной пассивации оцинкованных поверхностей за счет формирования на них конверсионных кремнийсодержащих покрытий. Пассивацию производят в растворе, содержащем: 20–35 г·л⁻¹ метасиликата натрия, 0,2–0,5 г·л⁻¹ фосфоновой кислоты, 20–30 мл·л⁻¹ H₂O₂, 200–500 мг·л⁻¹ сахараина и 4–10 мг·л⁻¹ пирофосфата калия, — при pH 2,0–2,5 и температуре 18–25°C в течение 4 мин. Допускается разогрев раствора до 40°C. Разработанные кремнийсодержащие пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями, но в отличие от последних выдерживают термошок без ухудшения защитных характеристик и являются более износостойкими.

Ключевые слова: коррозия; защита; обработка поверхности; бесхроматная пассивация цинка; кремнийсодержащие покрытия; конверсионные покрытия

DOI: 10.1134/S004446181910013X

Цинк, как известно, является самым применяемым металлом для защиты от коррозии самого распространенного конструкционного металла — стали [1]. Обладая высокой защитной способностью по отношению к стали, цинковые покрытия характеризуются низкой коррозионной стойкостью, что является проявлением высокой активности цинка. В агрессивной среде цинковые покрытия быстро покрываются продуктами коррозии белого цвета, представляющими собой гидроксиды или соли цинка. С учетом этого обстоятельства в технологических процессах цинкования обязательно осуществляется стадия финишной пассивации осажденных покрытий. Наиболее распространенным способом пассивации цинковых покрытий в настоящее время все еще остается процесс хроматирования в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома.

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хроматирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами [2].

В связи с изложенным обостряется актуальность разработки бесхроматных процессов пассивации цинковых покрытий, не уступающих по характеристикам процессам хроматирования. Известные альтернативные хроматным пассивирующие покрытия на цинковых поверхностях (хромитные, фосфатные и др.) не являются полноценной заменой, поскольку уступают им по защитной способности и износостойкости [3–6]. В литературе и интернет-ресурсах имеются сведения об импортных технологиях пассивации цинковых поверхностей в растворах на основе соединений кремния, однако составы растворов и режимы процессов авторами не раскрываются [7–14].

Настоящее исследование посвящено разработке технологии нанесения на оцинкованные поверхности защитных конверсионных кремнийсодержащих покрытий.

Экспериментальная часть

Образцами служили оцинкованные пластины холоднокатаной стали марки 08пс, из которой изготавливаются кузова и другие детали автомобилей. Цинкование проводили в слабоокислом электролите с добавками: ZnSO_4 100–120 г·л⁻¹, Na_2SO_4 10–20 г·л⁻¹, NaCl 10–30 г·л⁻¹, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 15–25 г·л⁻¹, ЦКН-3 (блескообразовательная добавка) 25–40 мл·л⁻¹, ЦКН-4 (добавка для увеличения рассеивающей способности электролита) 30–50 мл·л⁻¹ — при pH 4.5–6.0, $T = 20^\circ\text{C}$; $i_k = 2.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Электролит готовили из реактивов марки «чистый», ч.д.а. и дистиллированной воды.

Защитную способность покрытий определяли по ГОСТ 9.302–88 методом капли с использованием 5%-ного раствора уксуснокислого свинца. 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.

Для оценки термостойкости покрытий их подвергали термошоку — нагреву в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ в течение 1 ч при температуре 160°C с последующим охлаждением на воздухе. После этого определяли их защитную способность. Покрытия считаются термостойкими, если снижение защитной способности в результате термошока является несущественным (до 5%).

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭ) получали на Оже-электронном микроскопе HB100 (Vacuum Generators, GB) со специальной камерой CLAM 100. Обзорные спектры покрытий раскладывали на составляющие спектры элементов после вычитания линейного фона по известной методике.

Морфологическую структуру поверхности покрытий исследовали на конфокальном лазерном микроскопе LEXT-OSL 4100. Для оценки структуры слоя, а также степени развитости поверхности получали изображения поверхности одного и того же участка образца на разных стадиях подготовки поверхности (полированная сталь, оцинкованная сталь), а также после формирования конверсионного покрытия. Измерения проводили в двухмерной и трехмерной системе координат.

Коррозионные испытания покрытий проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP в соответствии

с международным стандартом ASTM B117 и ГОСТ 9.401–91.

Толщину покрытий определяли с помощью эллипсометра Sentech SENreaseach 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором путем получения зависимостей значений эллипсометрических параметров Ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне 240–1000 нм при угле гониометра 70°. Для расчетов была использована трехслойная модель, включающая 2 слоя Друде–Лоренца и 1 слой Коши. Параметры модели (толщина d , показатель преломления n_2) по измеренным значениям Ψ и Δ (так называемая обратная задача эллипсометрии) определялись в соответствии с подобранной компьютерной программой математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если результат параметров физической модели соответствовал математической модели и не выходил за границы установленных погрешностей.

Износостойкость пассивирующих покрытий исследовали на модифицированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135. Плоские образцы с покрытиями крепили к рычагам установки и прижимали к фетровому диску при одинаковой внешней нагрузке на оба рычага, равной 3.5 Н·см⁻². Истирание образцов осуществляли вращением фетрового диска со скоростью 60 об·мин⁻¹. Стойкость образцов к истиранию оценивали по количеству оборотов диска до снижения толщины покрытия, определяемого эллипсометрически, до нуля.

Содержание ионов кремния в растворе определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000 с использованием калибровочных кривых, содержание пероксида водорода определяли титрованием перманганатометрическим методом.

Разрабатываемые покрытия сравнивались с хроматными покрытиями, которые получали в растворе следующего состава: ЦКН-23 40–60 г·л⁻¹, H_2SO_4 1–5 мл·л⁻¹; температура раствора 18–30°C, pH раствора 1.5–2.0, продолжительность процесса 20–90 с.

Обсуждение результатов

Согласно немногочисленным литературным сведениям растворы для формирования кремнийсодержащих пассивирующих покрытий на цинке содержат какое-либо кремнийсодержащее соединение, а также окислитель, обеспечивающий травление основы [7–14]. В качестве основных компонентов раствора нами были выбраны метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и пероксид водорода (H_2O_2).



Рис. 1. Диаграмма качества кремнийсодержащих покрытий в зависимости от концентрации основных компонентов раствора.

Температура раствора 22–25°C, продолжительность процесса 1 мин.

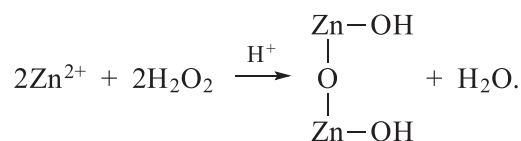
Экспериментально определена область концентраций компонентов раствора, в которой формируются пассивирующие пленки. Было установлено, что в интервале концентраций в растворе 20–35 г·л⁻¹ метасиликата натрия и 20–30 мл·л⁻¹ H_2O_2 на поверхности оцинкованных поверхностей в течение 1 мин формируются однородные бесцветные покрытия с легким радужным отливом. Область концентраций компонентов раствора, в которой формировались однотонные сплошные покрытия, обведена на диаграмме рамкой (рис. 1). Однако следует отметить, что формирующиеся в этих условиях пленки характеризовались невысокой защитной способностью по сравнению с хроматными (методом капли: 5–8 с против 30–40 с).

Установлено, что при увеличении продолжительности процесса при температуре 25°C и pH 2.0 до 3 мин защитная способность покрытий возрастает до 18 с. Исследования зависимости толщины покрытия от продолжительности процесса показали, что за это время происходит полное завершение формирования покрытий, о чем свидетельствует стабилизация толщины покрытия во времени. Пребывание образца в растворе более 5 мин нежелательно, поскольку это приводит к снижению защитной способности покрытия.

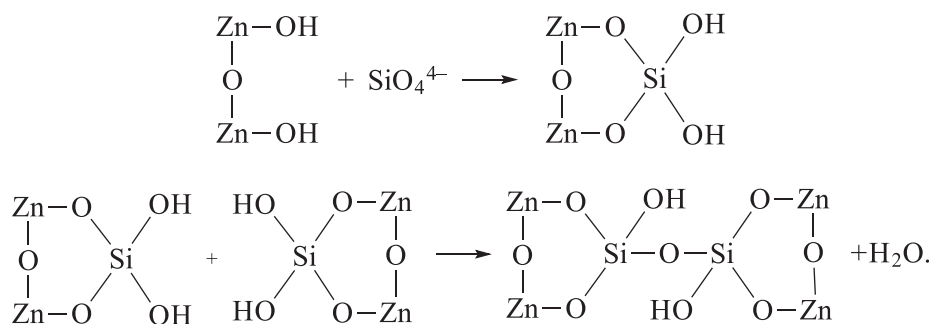
Исследовано влияние температуры на защитную способность покрытий. Выявлено, что в интервале

температур раствора 25–35°C формируются бесцветные покрытия с невысокой защитной способностью (вчетверо ниже, чем у хроматных), а при температурах раствора более 40°C — яркие радужные покрытия с еще меньшей защитной способностью. Наряду с этим эллипсометрические исследования показали, что при повышенных температурах (более 40°C) формируются разнотолщинные по поверхности образца покрытия. Кроме того, количество пор на единицу площади возрастает втрое при повышении температуры с 25 до 40°C.

Известно, что формирование защитной пленки в данных условиях начинается с растворения цинковой подложки в кислом растворе (pH 2.0–2.5) с переходом ионов цинка в раствор. Далее ионы цинка реагируют с пероксидом водорода с образованием оксигидрата цинка [10, 15]:



Образовавшийся оксигидрат цинка взаимодействует с присутствующим в растворе анионом SiO_4^{4-} с образованием оксисилогидрата цинка — мономера, который впоследствии полимеризуется, образуя пленку на поверхности цинка:



По-видимому, с повышением температуры скорость образования мономера возрастает в меньшей степени, чем скорость его полимеризации, что и приводит к нарушению сплошности покрытия и снижению его защитной способности.

Исследована возможность повышения защитной способности покрытий за счет введения в раствор органических добавок (в том числе полимерных), хорошо зарекомендовавших себя в растворах для нанесения других конверсионных покрытий [4, 6, 16, 17] (рис. 2). Введение в раствор гликолевой кислоты и полиэтиленгликолей (ПЭГ) с различной молекулярной массой приводит к снижению защитной способности покрытия. Введение аскорбиновой кислоты способствует увеличению защитной способности примерно вдвое, однако в этом случае по мере накопления ионов цинка в растворе образовывался белый осадок и ухудшалось качество покрытий. Хорошие результаты были получены при введении в раствор фосфоновой кислоты в концентрации 0.2–0.5 г·л⁻¹: защитная способность покрытий возросла примерно в 3.5 раза.

Установлено, что формирование покрытия в присутствии фосфоновой кислоты завершается в течение

3–4 мин, а толщина покрытий достигает 320–340 нм (рис. 3).

С учетом полученных результатов за оптимальный был принят состав раствора: 20–35 г·л⁻¹ Na₂SiO₃·5H₂O, 20–30 мл·л⁻¹ H₂O₂, 0.2–0.5 г·л⁻¹ фосфоновой кислоты — при pH 1.8–2.2, температуре 20–35°C и продолжительности процесса 3–5 мин.

Следует отметить, что при меньшей толщине кремнийсодержащие покрытия продемонстрировали сопоставимую защитную способность и большую износостойкость по сравнению с хроматными (см. таблицу).

С целью определения состава покрытий были проведены спектрометрические исследования. Обзорные РФЭ-спектры покрытий показали, что в состав покрытия входят: 40.05% кислорода, 34.04% углерода, 8.28% фосфора, 8.12% цинка и 7.78% кремния (рис. 4).

Известным недостатком растворов, содержащих пероксид водорода, является невысокая стабильность, связанная с ее разложением. В разработанном растворе содержание пероксида водорода в рабочем растворе за 30 дней хранения снижалось на 4.5 г·л⁻¹. Была исследована возможность повышения стабильности раствора за счет введения стабилизаторов пероксида водорода (сахарин и пирофосфат калия) [18]. Было

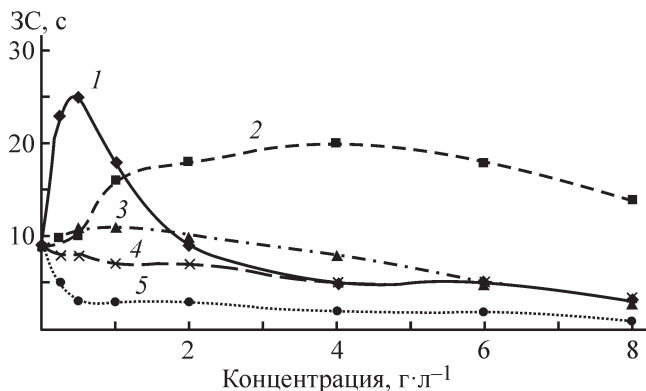


Рис. 2. Зависимость защитной способности покрытий от концентрации органических добавок.

1 — фосфоновая кислота, 2 — аскорбиновая кислота, 3 — ПЭГ 1500, 4 — гликолевая кислота, 5 — ПЭГ 4000.

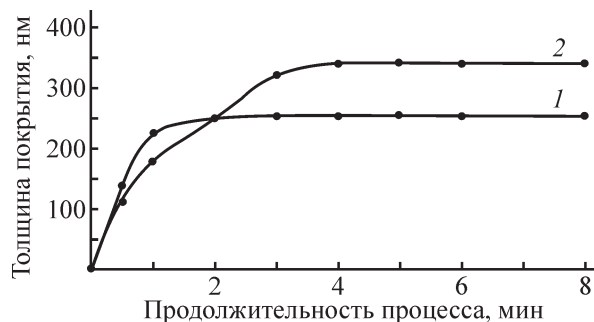


Рис. 3. Зависимость толщины покрытия от продолжительности процесса.

Содержание фосфоновой кислоты (г·л⁻¹): 1 — 0, 2 — 0.2–0.5 (pH раствора 1.8–2.2, температура 20–35°C).

Сравнительные характеристики защитных покрытий на цинке

Покрытие	Толщина, нм	Защитная способность, с	Износостойкость, число циклов	Пористость, пор·дм ⁻²
Хроматное	600–1000	30–40	600	3–5
Кремнийсодержащее	320–340	25–30	1500	0–1

установлено, что наименьшее разложение H_2O_2 наблюдается при одновременном присутствии в растворе $500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ сахара и $4 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ пирофосфата калия. В этом случае за тридцать дней хранения концентрация пероксида уменьшается всего лишь на $1.2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Следует отметить, что введение в рабочий раствор стабилизаторов пероксида водорода не оказывало негативного влияния на характеристики процесса и покрытий.

Изучено влияние температуры сушки на защитную способность кремнийсодержащих покрытий и установлено, что слои с максимальной защитной способностью (35 с) формируются при температуре $40\text{--}50^\circ\text{C}$ и продолжительности сушки 10–15 мин. Сушка при более высоких температурах неблагоприятно отражается на свойствах покрытий.

Недостатком хроматных покрытий является низкая термостойкость: в условиях термошока они утрачивают защитную способность. Это может быть критично, например, для деталей, работающих в подкапотном пространстве или других «горячих» точках автомобиля [19]. Было установлено, что защитная способность кремнийсодержащих покрытий после выдержки в течение 1 ч при температуре 160°C и последующего охлаждения на воздухе не только не снизилась, но даже возросла с 35 до 40 с, в то время как

защитная способность хроматных покрытий в этих же условиях существенно снизилась: с 40 до 12 с.

Исследования структуры покрытий с помощью конфокального микроскопа показали, что кремнийсодержащее покрытие, как и хроматное, обладает мелкокристаллической структурой, но отличается от него значительно меньшими размерами кристаллитов (рис. 5).

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что время до появления первых очагов белой коррозии для оцинкованных образцов с кремнийсодержащими покрытиями составляет 132 ч, что превышает время (72 ч), регламентируемое стандартом ИСО 9227:2012 для радужных и бесцветных хроматных покрытий. Кроме того, коррозионные испытания в камере соляного тумана также подтвердили, что после термошока защитная способность разработанного покрытия заметно выше, чем у хроматного (рис. 6).

Опробована возможность нанесения кремнийсодержащих покрытий на мелкие оцинкованные детали в барабане. Результат оказался положительным: в барабане также формировались равномерные покрытия хорошего качества. Коррозионные испытания в камере соляного тумана (в соответствии со стандартом ASTM B117) деталей с кремнийсодержа-

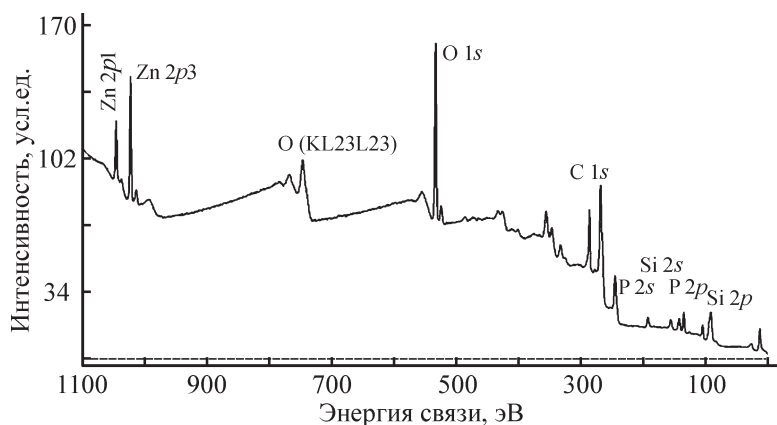


Рис. 4. Обзорный спектр кремнийсодержащего покрытия на цинковой основе.

Состав раствора: $20\text{--}35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $20\text{--}30 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $0.2\text{--}0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ фосфоновой кислоты; pH 1.8–2.2, температура $20\text{--}35^\circ\text{C}$, продолжительность 3–5 мин.

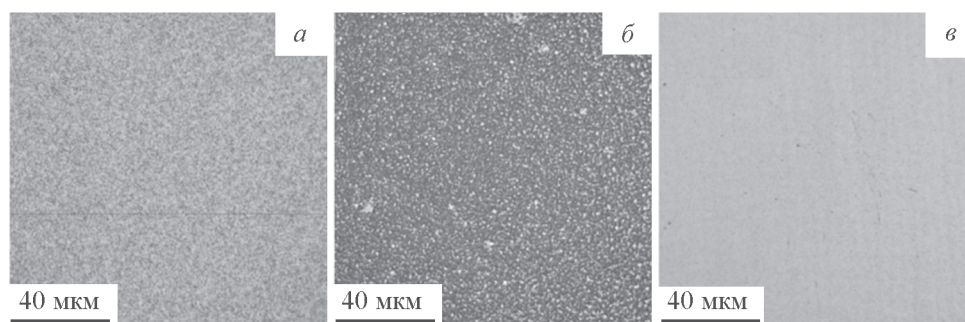


Рис. 5. Фотографии поверхности образцов.

a — оцинкованная сталь, *б* — оцинкованная сталь с хроматным покрытием, *в* — оцинкованная сталь с кремнийсодержащим покрытием.

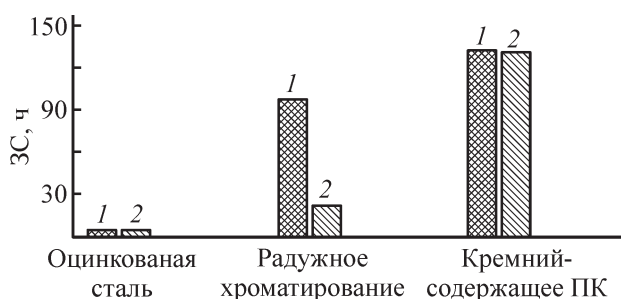


Рис. 6. Защитная способность покрытий (время до появления первых очагов коррозии цинка) по результатам испытаний в камере соляного тумана (ASTM B117 и ГОСТ 9.401-911).

1 — до термошока, 2 — после термошока.

щим покрытием, сформированным на подвесках и в барабане, в сравнении с хроматными покрытиями показали, что защитная способность покрытий, сформированных в барабане, ниже на 10% для кремнийсодержащего покрытия и на 20% для хроматного по сравнению с аналогичными покрытиями, осажденными на подвесках.

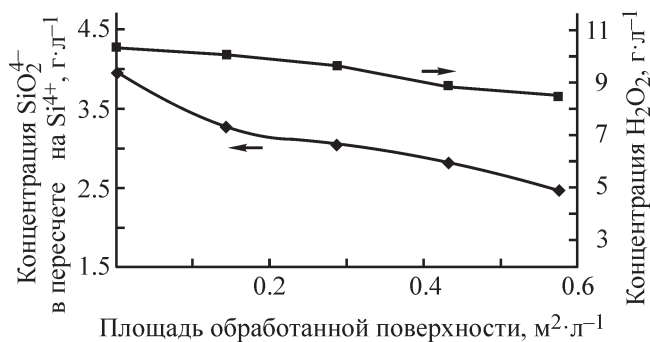


Рис. 7. Зависимость концентрации ионов кремния и пероксида водорода от площади обработанной в растворе оцинкованной поверхности.

Кроме того, экспериментально установлено, что разработанный раствор пригоден для пассивации цинковых и кадмиевых покрытий, осажденных из разных типов электролитов: щелочных, кислых и слабокислых.

Для разработки режима корректировки рабочего раствора было исследовано изменение концентрации компонентов раствора в ходе его эксплуатации. Как и следовало ожидать, концентрация SiO_4^{4-} и пероксида водорода уменьшается по мере увеличения обработанной площади оцинкованной стали (рис. 7).

С учетом расходования компонентов был рассчитан состав концентрата, пригодного как для приготовления рабочего раствора, так и для его корректировки в ходе эксплуатации.

При корректировке рабочего раствора введением $50 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ корректирующего раствора после обработки каждой $0.4 \text{ м}^2 \cdot \text{л}^{-1}$ поверхности состав раствора поддерживается постоянным в процессе длительной его эксплуатации.

Следует отметить, что разработанный кремнийсодержащий раствор допускает накопление в нем до $60 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Zn^{2+} без ухудшения качества получаемых покрытий, в то время как современные растворы хромирования допускают накопление не более $10\text{--}15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Zn^{2+} , в дальнейшем в обоих случаях требуется выведение ионов цинка из раствора либо его замена.

Выводы

Разработан состав раствора для пассивации оцинкованных поверхностей, содержащий: $20\text{--}35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $20\text{--}30 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ H_2O_2 , $0.2\text{--}0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ фосфоновой кислоты, $200\text{--}500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ сахараина, $4\text{--}10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ пирогосфата калия; pH 1.8–2.2, температура раствора $20\text{--}35^\circ\text{C}$, продолжительность процесса 3–5 мин. Формирующиеся в данных условиях

кремнийсодержащие пассивирующие покрытия на оцинкованных поверхностях имеют толщину 320–340 нм.

Показано, что повышение температуры раствора от 25 до 40°C приводит к возрастанию пористости и нарушению сплошности формирующихся пленок, что негативно сказывается на их защитной способности. Введение в раствор добавок полиэтиленгликолей с различной длиной углеводородной цепи, а также аскорбиновой и гликолевой кислот приводит к снижению, а фосфоновой кислоты — к возрастанию защитной способности кремнийсодержащих покрытий на цинковой поверхности.

Разработанные кремнийсодержащие покрытия по защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями, а по износостойкости лучше их. В отличие от хроматных кремнийсодержащие покрытия выдерживают термошок без ухудшения защитных характеристик.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева. Номер проекта 016-2018.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7737-3468>

Григорян Неля Сетраковна, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8668-2433>

Желудкова Екатерина Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4566-0929>

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8447-235X>

Аснис Наум Аронович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5392-0869>

Список литературы

- [1] Окулов В. В. Цинкование. Техника и технология / Под ред. В. Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 2008. 252 с.
- [2] Botarri P., Preux C. Passivations a base de chrome trivalent dans l'industrie automobile: Quelles performances? // *Galvano organo. Traitement de Surface & Peinture*. 2001. N 717. P. 845.
- [3] Pat. US4171231 (publ. 1979). Coating solutions of trivalent chromium for coating zinc surfaces.
- [4] Абрашов А. А., Розанова Д. И., Григорян Н. С. О возможности замены процессов хроматирования на процессы фосфатирования оцинкованной поверхности // *Коррозия: материалы, защита*. 2011. № 11. С. 44–48.
- [5] Mezhuiev Ya. O., Korshak Yu. V., Vagramyan T. A., Abrashov A. A. New anticorrosion coatings based on crosslinked copolymers of pyrrole and epoxy-containing compounds // *Int. Polym. Sci. & Technol*. 2014. V. 41. N 4. P. T53–T60. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100409>
- [6] Абрашов А. А., Григорян Н. С., Ваграмян Т. А., Желудкова Е. А. Пассивация цинковых покрытий в церийсодержащих растворах // *ЖПХ*. 2015. Т. 88. № 10. С. 1409–1413 [Abrashov A. A., Grigoryan N. S., Vagramyan T. A., Zheludkova E. A. Passivation of zinc coatings in cerium-containing solutions // *Russ. J. Appl. Chem*. 2015. V. 88. N 10. P. 1594–1598. <https://doi.org/10.1134/S1070427215100067>].
- [7] Мешалкин В. П., Абрашов А. А., Ваграмян Т. А., Григорян Н. С., Желудкова Е. А. Разработка состава и изучение свойств нового высокоэффективного защитного конверсионного кремнийсодержащего покрытия на оцинкованных поверхностях // *ДАН*. 2017. Т. 475. № 5. С. 1–4. DOI:10.7868/S086956521723013X
- [8] Xiaoke Yang, Yuning Fan, Yehua Jiang, Zulai Li. Study on Chromium-free Colour Passivation for Zinc Coating Treated with Silicate // *Advanced Mater. Res*. 2011. V. 154–155. P. 1301–1304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.1301>
- [9] Yuning Fan, Ping Lin, Shaodui Shi. Silicate-Based Passivation Technique on Alkaline Electrodeposited Zinc Coatings // *Advanced Mater. Res*. 2011. V. 154–155. P. 433–436. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.433>
- [10] Yuning Fan, Yehua Jiang, Rong Zhou. New Passivating Method to Galvanized Zn Coatings on Steel Substrate // *Advanced Mater. Res*. 2011. V. 163–167. P. 4555–4558. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.163-167.4555>
- [11] Veeraraghavan B., Slavkov D., Prabhu S., Nicholson M., Haran B., Popov B., Heimann B. Synthesis and characterization of a novel non-chrome electrolytic surface treatment process to protect zinc coatings // *Surface and Coatings Technol*. 2003. V. 167. P. 41–51. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00880-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00880-0)
- [12] Kumaraguru S. P., Veeraraghavan B., Popov B. N. Development of an Electroless Method to Deposit Corrosion-Resistant Silicate Layers on Metallic Substrates // *J. Electrochem. Soc*. 2006. V. 153. P. B253–B259. DOI: 10.1149/1.2201549
- [13] Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coa-

- tings on galvanized steel // *Corrosion Sci.* 2009. V. 51. P. 2455–2462. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.037>
- [14] *Han Keping, Ye Xiangrong, Fang Jinjil.* A protective coating of Silicate on zincplate // *Materials and Corrosion.* 1997. V. 48. P. 110–112. <https://doi.org/10.1002/maco.19970480206>
- [15] *Dikins V., Niaura G., Rezaite V., Demcenko I., Sarmaitis R.* Formation of conversion silicate films on Zn and their properties // *Transactions of the Institute of Metal Finishing.* 2007. V. 85. N 2. P. 87–93. <https://doi.org/10.1179/174591907X181278>
- [16] *Abrashov A. A., Grigoryan N. S., Vagramyan T. A. Zhilenko D. Yu.* Titaniferous protective coatings on aluminum alloys // *Non-ferrous Metals.* 2016. N 1. P. 33–37. DOI: 10.17580/nfm.2016.01.06
- [17] *Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F.* Corrosion Protection of Electro-Galvanized Steel by Ceria-Based Coatings: Effect of Polyethylene Glycol (PEG) Addition // *J. Mater. Eng. and Performance.* 2013. N 22. P. 2706–2715. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0574-3>
- [18] *Craig W. J.* Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. UK: The Royal Soc. of Chem. 1999. P. 72–73.
- [19] *Гарднер А., Шарф Д.* // Гальванотехника и обраб. пов-ти. 2002. Т. 10. № 4. С. 39–45.
-