



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-1

**Защитные конверсионные нанопокрyтия на горячеоцинкованной
стали**

**А.А. Абрашов¹, Е.А. Желудкова¹, А.А. Петрушина¹, Н.С. Григорян¹,
А.В. Сундукова¹, Т.А. Ваграмян¹, О.Ю. Графов²**

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Аннотация. В процессе выполнения работы были исследованы физико-химические и механические свойства покрытий для поиска достойной альтернативы хроматным покрытиям. Выявлено, что исследуемые цирконий- и церий-, лантансодержащие покрытия способны выдерживать воздействия как высоких, так и низких температур без ухудшения защитных характеристик. Установлено, что толщина цирконийсодержащих покрытий составляет 170 нм, а толщина церий-, лантансодержащих покрытий – 210 нм. Следует отметить, что толщина хроматных слоев значительно выше и находится в диапазоне 200...1000 нм. Установлено, что наилучшей защитной способностью из разрабатываемых покрытий обладают церий-, лантансодержащие покрытия, сформированные из раствора, содержащего сульфат марганца – 82 ч до появления первых очагов «белой» коррозии, что выше регламентируемого международными стандартами времени до появления первых очагов «белой» коррозии для хроматных покрытий. Установлено, что цирконийсодержащие покрытия подходят в качестве адгезионного подслоя перед нанесением ЛКП.

Ключевые слова: обработка горячеоцинкованной поверхности, защита от коррозии, конверсионные покрытия, церий-, лантансодержащие покрытия, цирконийсодержащие покрытия, бесхроматная пассивация.

Для цитирования: Абрашов А. А., Желудкова Е.А., Петрушина А. А., Григорян Н. С., Сундукова А. В., Ваграмян Т. А., Графов О. Ю. Защитные конверсионные нанопокрyтия на горячеоцинкованной стали // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-1

Статья получена 13.07.2023, опубликована 01.09.2023.

Protective conversion nanocoatings for hot-dip galvanized steel

**A.A. Abrashov¹, E.A. Zheludkova¹, A.A. Petrushina¹, N.S. Grigoryan¹,
A.V. Sundukova¹, T.A. Vagramyan¹, O.Yu. Grafov²**

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Abstract. Over the course of this work, the physicochemical and mechanical properties of coatings were investigated in order to find good alternatives to chromate coatings. It was found that zirconium- as well as cerium- and lanthanum-containing coatings are able to withstand exposure to both high and low temperatures without the degradation of their protective characteristics. It was established that the thickness of the zirconium-containing coatings amounts to 170 nm, whereas the thickness of the cerium- and lanthanum-containing coatings is 210 nm. It should be noted that the thickness of the chromate layers is much higher and is in the range of 200...1000 nm. It was also established that cerium- and lanthanum-containing coatings formed in a manganese sulfate containing solution have the best protective ability among the coatings developed – 82 hours before the appearance of the first foci of white rust, which is higher than the time until the appearance of the first centers of white rust mandated by international standards for chromate coatings. It has been established that zirconium-containing coatings are suitable as an adhesive sublayer for further paint or varnish application.

Keywords: hot-dip galvanized surface treatment, corrosion protection, conversion coatings, cerium-, lanthanum-containing coatings, zirconium-containing coatings, chromate-free passivation.

For citation: Abrashov, A. A., Zheludkova, E.A., Petrushina, A. A., Grigoryan, N. S., Sundukova, A. V., Vagramyan, T. A., & Grafov, O. Yu. (2023). Protective conversion nanocoatings for hot-dip galvanized steel. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(3), 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-1

Received July 13, 2023. Published September 01, 2023.

Введение

Цинковые покрытия широко распространены в различных областях промышленности во всем мире для защиты от коррозии стальных изделий и конструкций. Вследствие невысокой коррозионной стойкости цинковые покрытия, как правило, не применяются без финишной обработки.

Наиболее распространенным способом повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий до настоящего времени остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома [1]. Но он является канцерогеном [2, 3], в настоящее время действуют запреты на его использование в изделиях медицины, ЭВМ, а также в отраслях машиностроения [4-7].

Другим существенным недостатком процессов хромирования является низкая термостойкость формирующихся покрытий: при нагревании (до температур 160 °С и выше) их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих в «горячих точках», например, в подкапотном пространстве автомобиля.

Для замены процесса хромирования при получении защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованной стали могут использоваться молибдатные [8, 9], ванадатные [10], кремнийсодержащие покрытия [11]. Но данные покрытия уступают по защитной способности хроматным слоям.

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии оцинкованной стали, в литературе описаны соли редкоземельных металлов (РЗМ), в частности церия и лантана, которые являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как алюминий и цинк [12-14].

Ещё одной возможной заменой конверсионным хроматным покрытиям могут

стать конверсионные покрытия на основе соединений циркония [15, 16].

В настоящей работе исследована возможность получения РЗМ- и цирконий-содержащих покрытий на горячеоцинкованной стали с целью замены экологически опасных процессов хромирования.

Методики экспериментов

Образцами служили пластины из горячеоцинкованной стали размеров 2×3 см.

Защитную способность покрытий определяли по ГОСТ 9.302-88 методом капли с использованием 5% 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 определения толщины покрытий с помощью эллипсометра Sentech SEN research 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_d^{20}) по измеренным значениям Ψ и Δ определяло программное обеспечение 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.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата Autolab PGT302N в потенциодинамическом режиме в 3 %-м растворе $NaCl$ при скорости развертки 0,5 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали образцы горя-

чеоцинкованной стали с разрабатываемыми покрытиями. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали значения относительно н.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.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK α 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 $\pm 0,3$ 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 [17]. При количественном анализе использовали коэффициенты чувствительности Скофилда [18], которые были скорректированы анализом солей с известным составом, а также длины свободных пробегов электронов, находящихся на этих оболочках.

Для оценки термостойкости покрытий их подвергали термошоку – нагреву в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ в течение 1 ч при температуре 160 °С с последующим охлаждением на воздухе. После это-

го определяли их защитную способность.

Морозостойкость разрабатываемых покрытий определялась с помощью лабораторного горизонтального морозильника Arctico, в котором образцы выдерживались в течение 1 часа при температурах -30...-60 °С. После этого определялась их защитная способность.

Коррозионные испытания проводили с помощью камеры соляного тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117. Глубину распространения коррозии от надреза оценивали непосредственно после окончания испытаний. Образцы промывали водой, просушивали фильтровальной бумагой. Затем осторожно отделяли лакокрасочное покрытие (ЛКП) от поверхности образца с помощью лезвия ножа, удерживаемого под углом к поверхности разделения между покрытием и окрашиваемой поверхностью. ЛКП размягчали с помощью специальной смывки для краски Elcon S® в соответствии с инструкцией по применению, затем удаляли с образца, осторожно поднимая отслоившееся покрытие лезвием ножа или шпателем, не повреждая зону, прилегающую к надрезу.

Глубину распространения коррозии измеряли минимум в шести точках, равномерно распределенных вдоль надреза. Значение глубины распространения коррозии от надреза определяли по среднему значению, рассчитанному с учетом максимального поражения через каждые 10 мм линии надреза (ISO 9227) [19].

Результаты и их обсуждение

В качестве объекта исследования были выбраны два раствора, разработанные ранее для нанесения церий-лантаносодержащего и цирконийсодержащего конверсионных покрытий на гальванически- и горячеоцинкованную сталь [20]. Составы, растворы и параметры технологических процессов представлены в табл. 1.

Установлено, что из раствора № 1 формируются Ce, La-содержащие покрытия с защитной способностью равной 62 с. Защитная способность Zr-содержащих покрытий, сформированных из раствора № 2 составляет 75 с.

Таблица 1. Состав рабочего раствора и параметры процесса
Table 1. Composition of the working solution and process parameters

Компонент / Component	Концентрация / Concentration	
	1	2
Ce^{3+} , г/л / g/l	6,2	–
La^{3+} , г/л / g/l	3,1	–
H_2O_2 , мл/л / ml/l	10,0	–
H_2ZrF_6 , г/л / g/l	–	2,0
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, г/л / g/l	–	0,3
$MnSO_4$, г/л / g/l	2,0	2,0
Галловая кислота, г/л / Gallic acid, g/l	–	1,0
Параметры процесса / Process parameters		
pH	2,5...3,0	4,0...5,5
t , °C	40	25
Продолжительность обработки, мин / Processing time, min	2	1...2
t сушки, °C / drying temperature, °C	80	80

Методом тафелевской экстраполяции поляризационных кривых в 3 %-м растворе $NaCl$ при 20 °C определены значения коррозионного потенциала E_{corr} и плотности коррозионного тока i_{corr} (рис. 1, табл. 2). Сравнение токов коррозии цинкового покрытия с пассивирующим конверсионным покрытием показывает, что по защитной способности Zr -содержащее покрытие сопоставимо с хроматным покрытием, токи коррозии равны $4,32 \cdot 10^{-7}$ и $1,09 \cdot 10^{-7}$ А/см² соответственно.

Проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана. Установлено, что наилучшей защитной способностью из разрабатываемых покрытий обладают Ce -, La -содержащие покрытия, сформированные из раствора, содержащего сульфат марганца – 82 ч до появления пер-

вых очагов «белой» коррозии (рис. 2), что выше регламентируемого стандартами ISO 9227 и ГОСТ ISO 4042-2015 времени до появления первых очагов «белой» коррозии для хроматных покрытий.

Также были проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecocolor ПЭ RAL 9016/P образцов горячеоцинкованной стали с разрабатываемыми адгезионными покрытиями. Испытания показали, что все разработанные покрытия, по защитной способности удовлетворяют предъявляемым требованиям, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этом случае не превышает 2,0 мм после 240 час испытаний по международному стандарту ISO 9227 (рис. 3). В то время как в отсутствие

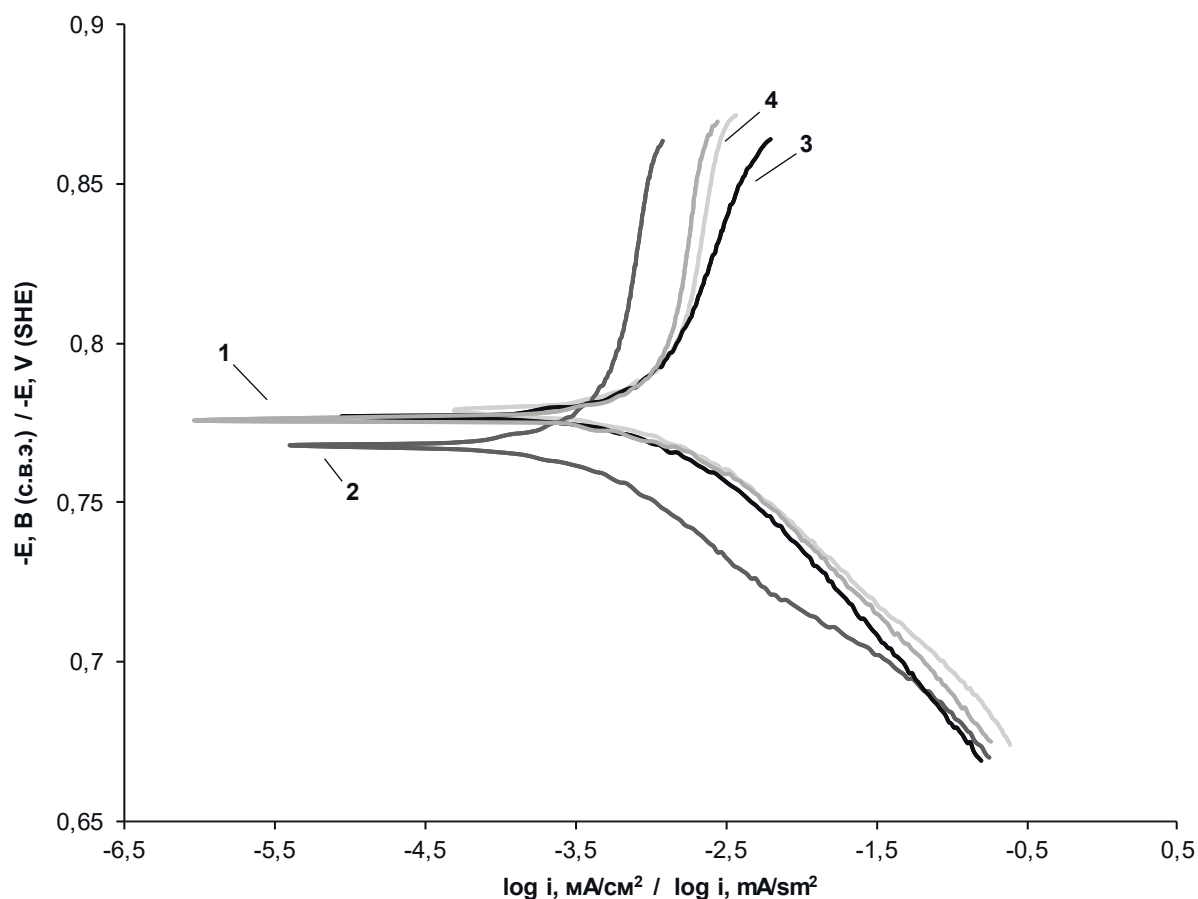


Рис. 1. Диаграммы коррозии оцинкованных образцов с конверсионным покрытием:
1 – Zr-содержащее покрытие; 2 – Ce, La, Mn-содержащее покрытие; 3 – Cr (VI)-содержащее покрытие; 4 – Zn без покрытия

Fig. 1. Corrosion diagrams of galvanized specimens with conversion coating:
1 – Zr-containing coating; 2 – Ce, La, Mn-containing coating; 3 – Cr (VI)-containing coating; 4 – Zn without coating

Таблица 2. Электрохимические показатели коррозии

Table 2. Electrochemical corrosion indicators

	E_{corr} , В (с.в.э.) / E_{corr} , V (SHE)	i_{corr} , mA/cm ² / i_{corr} , mA/cm ²	K_n , мм/год / K_n , mm/year
Zn без покрытия / Zn without coating	-0,779	$4,29 \cdot 10^{-4}$	1,243
Ce, La-содержащее покрытие / Ce, La-containing coating	-0,796	$8,74 \cdot 10^{-6}$	0,689
Ce, La, Mn-содержащее покрытие / Ce, La, Mn-containing coating	-0,777	$8,61 \cdot 10^{-6}$	0,576
Cr (VI) -содержащее покрытие / Cr (VI) - containing coating	-0,783	$1,09 \cdot 10^{-7}$	0,392
Zr-содержащее покрытие / Zr-containing coating	-0,778	$4,32 \cdot 10^{-7}$	0,415

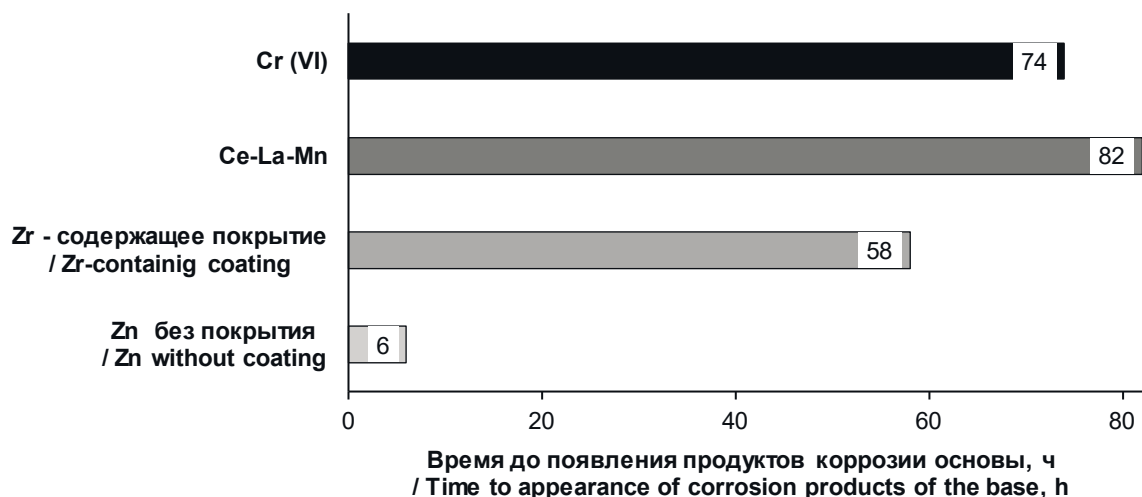


Рис. 2. Результаты коррозионных испытаний образцов горячеоцинкованной стали с защитным покрытием в камере соляного тумана

Fig. 2. The corrosion test results of hot-dip galvanized steel samples with a protective coating in a salt fog chamber

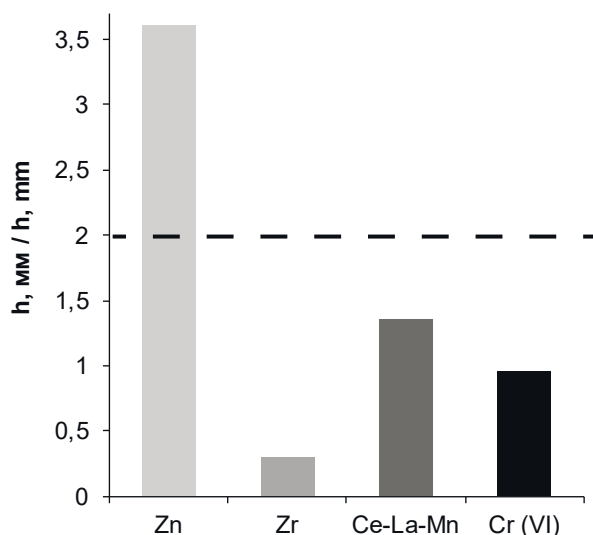


Рис. 3. Результаты коррозионных испытаний (ASTM B117) образцов горячеоцинкованной стали с защитным покрытием, окрашенных полиэфирной порошковой краской; h – ширина отслоения ЛКП от надрезов

Fig. 3. Corrosion test results (ASTM B117) of the pre-coated hot dip galvanized steel samples with the protective sublayer, coated with polyester powder paint; h – width of paint coating delamination from the cuts

адгезионного слоя коррозия проникает на 3,6 мм, а у хромированного цинкового покрытия – на 0,95 мм.

Эллипсометрическим методом определена толщина покрытий. Установлено, что наименьшую толщину имеют цирконий-содержащие покрытия – 170 нм, толщина церий-, лантансодержащих покрытий составляет 210 нм, что примерно в 2,5 раз меньше, чем у хроматных покрытий, и при этом не уступают им по защитной способности.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод РФЭС.

Обзорные спектры *Ce*, *La*-содержащих покрытий выявили наличие в покрытии соединений церия, лантана, цинка и кислорода.

Отдельные спектры элементов позволили установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие (рис. 4).

Установлено, что цинк присутствует в виде гидроксида (499,1 эВ) и оксида (496,5 эВ) (рис. 4b).

Церий (рис. 4a) присутствует в виде смеси двух оксидов CeO_2 (882,3 эВ) и Ce_2O_3 (883,1 эВ). Оксиду лантана (III) соответствует энергия 835,24 эВ.

Обзорные РФЭ спектры цирконийсодержащих покрытий выявили наличие в

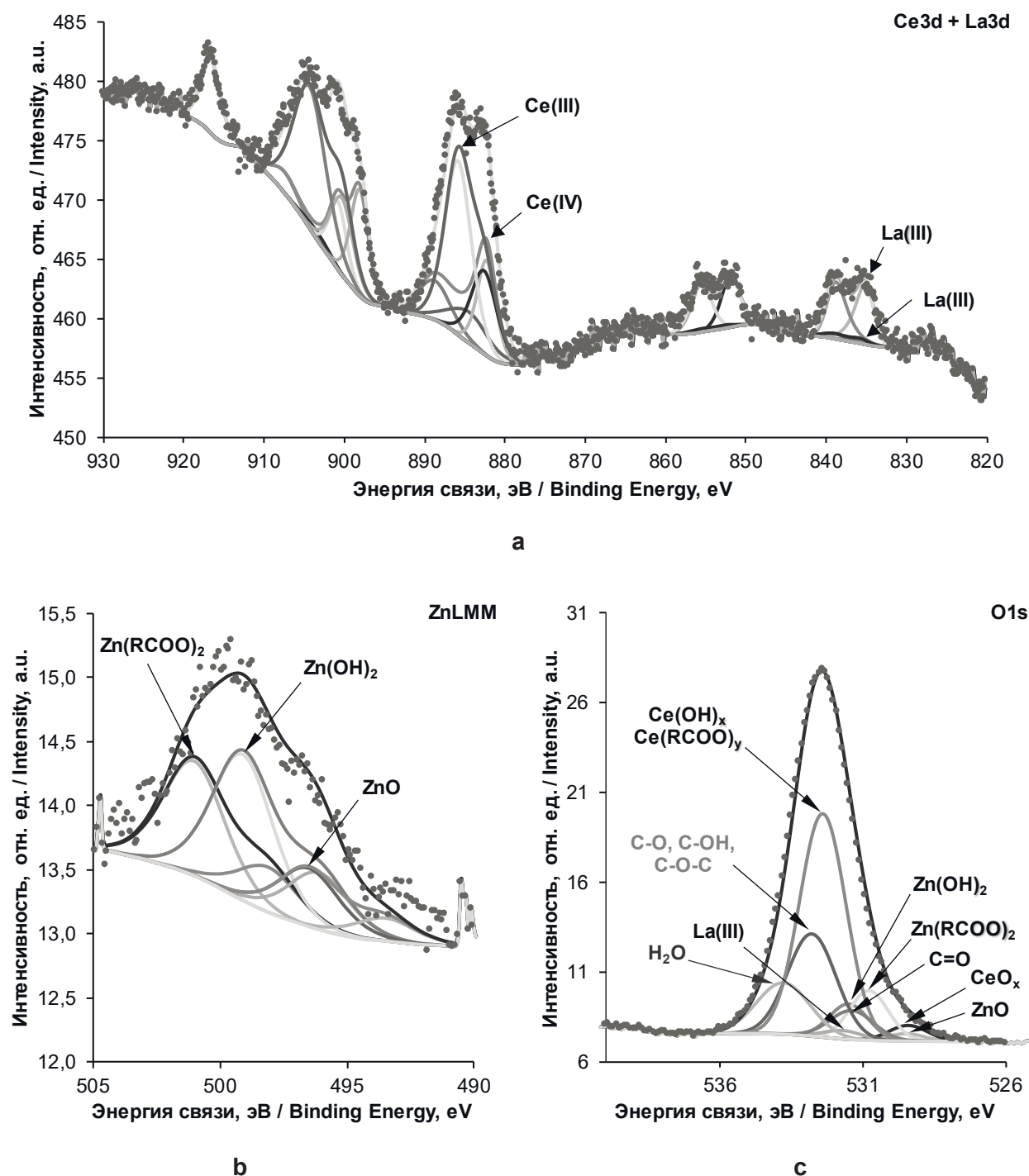


Рис. 4. Индивидуальный РФЭ спектр церия, лантана (а), цинка (b) и кислорода (c)
Fig. 4. Individual XPS spectra of cerium, lanthanum (a) zinc (b) and oxygen (c) in the coating

покрытии соединений циркония, цинка фтора и кислорода.

Установлено, что цинк присутствует в виде гидроксида (499,2 эВ) и оксида (496,8 эВ) (рис. 5b).

Максимум индивидуального РФЭ спектра циркония находится при 183,9 эВ, что

может быть следствием образования комплексов с органическими соединениями (рис. 5a). Оксиду циркония (IV) соответствует энергия 182,9 эВ.

Установлено, что в верхних слоях исследуемых покрытий не обнаружены соединения марганца. По-видимому, это

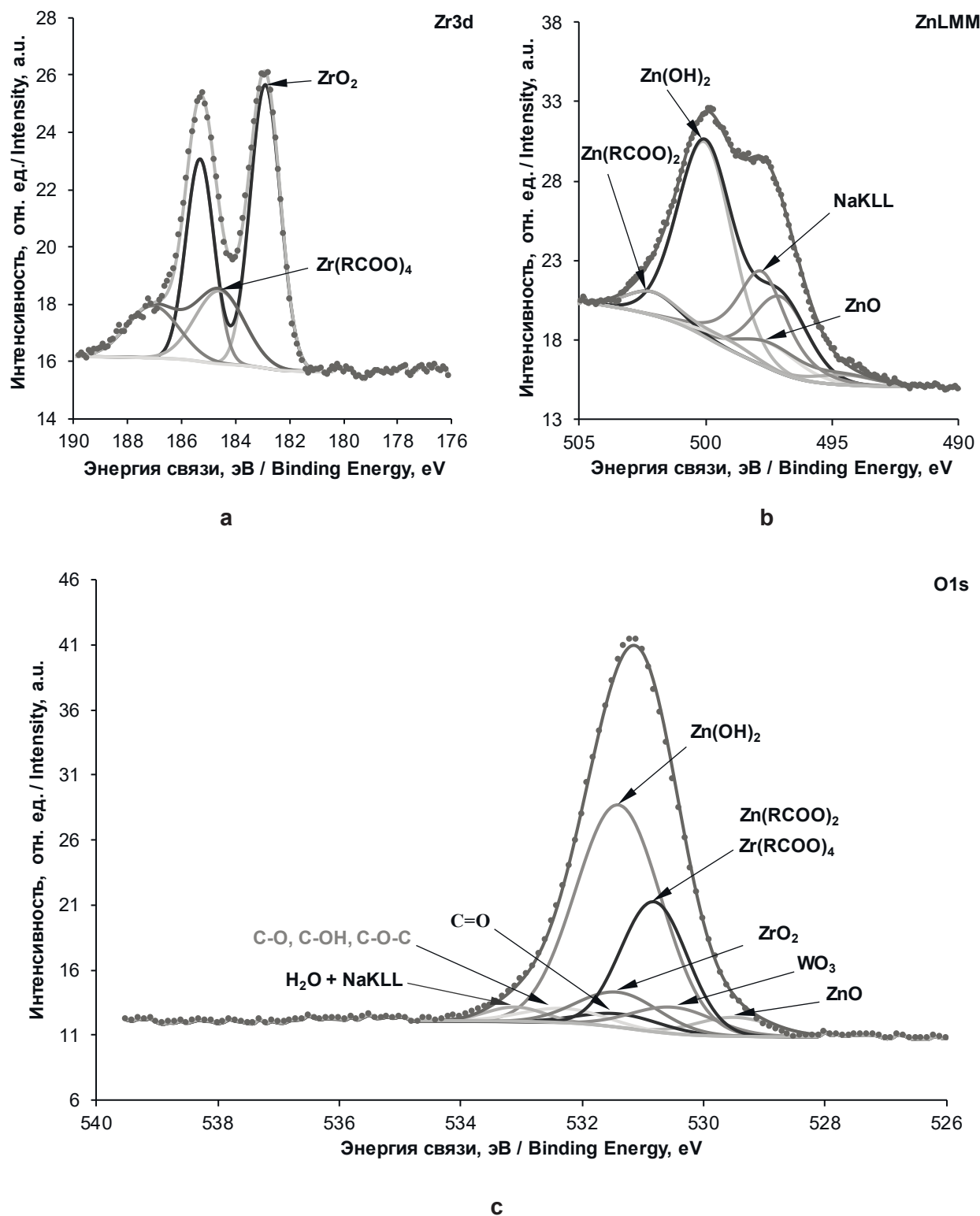


Рис. 5. Индивидуальный РФЭ спектр циркония (а), цинка (б) и кислорода (с)
Fig. 5. Individual XPS spectra of zirconium (a) zinc (b) and oxygen (c) in the coating

связано с тем, что соединения марганца создают активные центры на поверхности оцинкованной стали и не участвуют в формировании конверсионного покрытия,

что подтверждаются литературными данными [13].

С целью выявления возможности эксплуатации исследуемых покрытий в условиях

высоких температур (термошок) образцы прогревались в течение 1 часа при температуре 160 °С, 200 °С и 250 °С. Было установлено, что нагревание оцинкованных образцов с нанесенным конверсионным покрытием до 200 °С приводит к незначительному снижению защитной способности РЗМ-содержащих (с 80 до 65 с) и цирконий-содержащих (с 85 до 76 с) покрытий, в то время как хроматные покрытия практически утрачивают защитную функцию (Защитная способность 5 с). Установлено, что наибольшей термостойкостью обладают покрытия на основе соединений циркония, защитная способность термообработанных при 250 °С составила 68 с, в то время как защитная способность РЗМ-содержащих покрытий снизилась до 44 с.

Также исследовалась защитная способность покрытий после воздействия низких температур. Образцы охлаждались в течение 1 часа при температуре -30 °С, -40 °С, -50 °С. Показано, что охлаждение покрытий при данных температурах приводит к незначительному снижению защитной способности разрабатываемых покрытий.

Выводы

1. Установлено, что церий-, лантансодержащие покрытия подходят для использования в качестве самостоятельного противокоррозионного слоя.

2. Установлено, что цирконийсодержащие покрытия подходят в качестве адгезионного подслоя перед нанесением ЛКП.

3. Разработанные покрытия выдерживают воздействие высоких и низких температур без ухудшения характеристик.

4. С учетом полученных результатов данные технологии могут быть использованы для получения на поверхности оцинкованной стали конверсионных покрытий, обладающих защитными свойствами, и могут быть использованы в качестве защитно-декоративных покрытий в автомобиле-, машино-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности.

Литература

1. Alvarez C. C., Gomez M. E. B., Zavala A. H., Hexavalent chromium: Regulation and

health effects // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. – 2021. – V. 65. – P. 126729. doi:org/10.1016/j.jtemb.2021.126729

2. Zheludkova E. A., Abrashov A. A., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Vagramyan T. A. Cerium-containing solution for chromate-free passivation of zinc coatings // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2019 – V. 55, № 7. – P. 1329-1334. doi:org/10.1134/S2070205119070190

3. Kerur S. S., Bandekar S., Hanagadakar M. S., Nandi S. S., Ratnamala G. M., Hegde P. G. Removal of hexavalent Chromium-Industry treated water and Wastewater: A review // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 42. – P. 1112-1121. doi:org/10.1016/j.matpr.2020.12.492

4. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 «End-of Life Vehicles», Off. J. Eur. Communities: Legis., 2000. – 43, № L269, – P. 34-43.

5. 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.

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. 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.

8. 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. – 2019. – V. 361. – P. 280-291. doi:org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.056

9. 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.

10. 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:org/10.1007/s12598-011-0214-8

11. Абрашов А. А., Григорян Н. С., Желудкова Е. А., Ваграмян Т. А., Аснис Н. А. Кремнийсодержащий раствор для пассивации цинковых покрытий // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 10. – С. 1344-1351.

12. Abrashov A. A., Sundukova A. V., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Khazanov N. A., Chudnova T. A., Zheludkova E. A. Protective conversion coatings based on rare-earth compounds for passivation of galvanized steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – V. 11, № 4. – P. 1749-1762. doi:10.17675/2305-6894-2022-11-4-22

13. Khast F., Saybani M., Dariani A. A. S., Effects of copper and manganese cations on cerium-based conversion coating on galvanized steel: Corrosion resistance and microstructure characterizations // Journal of Rare Earths. – 2022. – V. 40, № 6. – P. 1002-1006. doi: https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.07.015

14. Абрашов А. А., Григорян Н. С., Кондратьева Н. Д., Желудкова Е. А., Мирошников В. С., Мазурова Д. В. Бесхроматная пассивация оцинкованной стали в растворе на основе нитрата лантана // Химическая безопасность. – 2020. – Т. 4, № 2. – С. 198-211. doi:10.25514/CHS.2020.2.18014

15. Milosev I., Frankel G. S. Review–Conversion coatings based on zirconium and/or titanium // Journal of the Electrochemical Society. – 2018. – V. 165. – P. 127-144. doi:10.1149/2.0371803jes

16. 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

17. Shirley D. A., High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // Physical Review B. – 1972. – V. 5. – P. 4709-4713. doi:org/10.1103/PhysRevB.5.4709

18. 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:org/10.1016/0368-2048(76)80015-1

19. ASTM D1654-08, Standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments.

20. Патент РФ № 2797664.

References

1. Alvarez, C. C., Gomez, M. E. B., & Zavala, A. H. (2021). Hexavalent chromium: Regulation and health effects. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 65, 126729. doi:org/10.1016/j.jtemb.2021.126729

2. 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. doi:org/10.1134/S2070205119070190

3. Kerur, S. S., Bandekar, S., Hanagadakar, M. S., Nandi, S. S., Ratnamala, G. M., & Hegde, P. G. (2021). Removal of hexavalent Chromium-Industry treated water and Wastewater: A review. *Materials Today: Proceedings*, 42, 1112-1121. doi:org/10.1016/j.matpr.2020.12.492

4. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 «End-of Life Vehicles» (2000), Off. J. Eur. Communities: Legis.

5. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE).

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. 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.

8. Verbruggen, H., Baert, K., Terryn, H., & De Graeve, I. (2019). Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution. *Surface and Coatings Technology*, 361, 280-291. doi:org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.056

9. Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Aleshina, V. Kh., & Shloma, O. A. (2022). Black protective molybdate coatings obtained on galvanized steel. *Tsvetnye Metally*, 9, 22-27. doi:10.17580/tsm.2022.09.03

10. Zou, Z., Li, N., & Li, D. (2011) Corrosion protection properties of vanadium films for med on zinc surfaces. *Rare Metals*, 30(2), 146-149.

doi.org/10.1007/s12598-011-0214-8

11. 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.

12. Abrashov, A. A., Sundukova, A. V., Grigoryan, N. S., Asnis, N. A., Khazanov, N. A., Chudnova, T. A., & Zheludkova, E. A. (2022). Protective conversion coatings based on rare-earth compounds for passivation of galvanized steel. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 11(4), 1749-1762. doi:10.17675/2305-6894-2022-11-4-22

13. Khas, F., Saybani, M., & Dariani, A.A.S. (2022). Effects of copper and manganese cations on cerium- based conversion coating on galvanized steel: Corrosion resistance and microstructure characterizations. *Journal of Rare Earths*, 40(6), 1002-1006. doi:doi.org/10.1016/j.jre.2021.07.015

14. Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Kondrat'eva, N. D., Zheludkova, E. A., Miroshnikov, V. S., & Mazurova, D. V. (2020). Chromate-free passivation of galvanized steel in solution based on lanthanum nitrate.

Chemical safety science, 4(2), 198-211. doi:10.25514/CHS.2020.2.18014

15. Milosev, I., Frankel, G. S. (2018). Review—Conversion coatings based on zirconium and/or titanium. *Journal of the Electrochemical Society*, 165, 127-144. doi:10.1149/2.0371803jes

16. Abrashov, A., Grigoryan, N., Vagramyan, T., & Asnis, N. (2020). On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings. *Coatings*, 10(4), 328. doi:10.3390/coatings10040328

17. Shirley, D. A. (1972). High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5, 4709-4713. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709.

18. Scotfield H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8, 129-137. doi:org/10.1016/0368-2048(76)80015-1

19. ASTM D1654-08 (2008). Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.

20. RU Patent No. 2797664.

Информация об авторах

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Желудкова Екатерина Александровна, ассистент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Петрушина Анастасия Алексеевна, аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Сундукова Алина Владимировна, студент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., заведующий кафедрой, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Графов Олег Юрьевич, к.х.н., научный сотрудник, ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Aleksey A. Abrashov, Ph.D. in Technical Sciences, associate professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Ekaterina A. Zheludkova, assistant, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Anastasiya A. Petrushina, postgraduate student, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Nelya S. Grigoryan, Ph.D. in Chemistry, professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Alina V. Sundukova, student, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Tigran A. Vagramyan, Doctor of Technical Sciences, Head of the Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Oleg Yu. Grafov, Ph.D. in Chemistry, research associate, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation