



УДК 620.193:546.776

CONVERSION COATING ON ZINC USING MOLYBDATE ANIONS

КОНВЕРСІЙНЕ ПОКРИТТЯ НА ЦИНКУ З ВИКОРИСТАННЯМ
МОЛІБДАТ – АНІОНІВ**Bilousova N.A. / Білоусова Н.А.***k.t.s., senior lecturer / к.т.н., ст. викладач*

ORCID: 0009-0000-5668-1755

Frolenkova S.V. / Фроленкова С.В.*s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0002-6727-2903

Tkachenko O.A. /Ткаченко О.А.*Master's student at the FChT /Студент-магістр ХТФ***Byk M.V. / Бик М.В.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.*

ORCID: 0000-0003-0322-167X

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
Kyiv, Ukraine, 03056, Prospect Beresteiskiy, 37**Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського», Київ, 03056, проспект Берестейський, 37*

Анотація. В роботі розглядається утворення конверсійних покриттів на цинку за наявності молибдату амонію в межах концентрацій 0,2 – 2,0 г/дм³ в розчині слабомінералізованої води за кімнатної температури і нейтрального показника рН. Досліджено також електрохімічну кінетику парціальних катодних і анодних реакцій з визначенням параметрів електрохімічної перенапруги. З використанням скануючої РЕМ-спектроскопії досліджено морфологію отриманих конверсійних покриттів як за умов катодної та анодної поляризації, так і без накладання зовнішньої поляризації. Встановлено, що перенапруга катодних реакцій є набагато вищою, ніж перенапруга анодних реакцій, оскільки вона є змішаною, тобто складається з дифузійної перенапруги відновлення кисню та електрохімічної перенапруги утворення діоксиду молибдену. Перенапруга парціальних анодних реакцій є набагато меншою і мало змінюється зі збільшенням концентрації молибдату. Досліджено морфологію конверсійних плівок і показано, що їх структура є дуже неоднорідною, проте, після анодної поляризації плівки мають децю більший вміст молибдену (до 35 вагових відсотків), порівняно з плівкою, отриманою в умовах катодної поляризації (до 25 вагових відсотків). Дослідження з удосконалення технології отримання молибдатних конверсійних покриттів з метою заміни більш токсичних хроматних мають перспективу, однак потребують підбору тривалості дії конверсійного розчину із невисокими концентраціями молибдату та оптимальними температурними умовами.

Ключові слова: конверсійне покриття, молибдат, цинк, електрохімічна кінетика, перенапруга.

Вступ.

Вимоги законодавчих директив країн Євросоюзу щодо покращення екологічної безпеки виробництва направлені на застосування більш екологічно безпечних речовин, зокрема заміну токсичних сполук хрому Cr(VI). У цьому відношенні зростання уваги до конверсійних покриттів на металах і сплавах



спрямовано не тільки на застосування більш екологічно безпечних речовин, а й на покращення протикорозійного захисту в умовах атмосферної корозії. Одним з широко застосованих металів для протикорозійного захисту в атмосферних умовах є цинкове покриття, нанесене як гальванічним, так і гарячим способом. Тому заміна фінішної хроматної пасиваційної обробки цинкового покриття на конверсійне покриття на основі сполук молібдату набуває поширеного наукового і практичного інтересу.

Дослідження процесів пасивації сталі в нейтральних та кислих середовищах показали, що пасивні плівки за участі оксоаніонів металів V та VI груп періодичної системи (зокрема молібдену) мають певну післядію і зберігають пасивний стан навіть за невеликої концентрації молібдату. Це дає підставу для розгляду їх впливу на більш електронегативний метал-цинк [1-4]. Розглянуто електрохімічну поведінку молібдатів при утворенні конверсійних покриттів на сталі [5], досліджено неповне відновлення молібдат-аніонів на мідному електроді в слабкокислих та лужних середовищах в інтервалі рН 3-9 [6]. В роботах [4,7-10] вивчено вплив складу розчину, рН, температури та адгезії на властивості конверсійних молібдатних покриттів на цинку. Зокрема встановлено, що для отримання якісного конверсійного покриття використовують високі концентрації молібдату та підвищені температури [9,10]. Проте, залишаються питання підбору технологічних параметрів і по складу розчинів, і по тривалості та температурним умовам обробки для покращення адгезії та протикорозійних властивостей конверсійних молібдатних покриттів на цинку. Тому збільшення терміну експлуатації покриття з конверсійними пасивними плівками має певну актуальність не тільки з точки зору екологічної безпеки, а й для встановлення взаємозв'язку між ефективністю захисної дії покриття та технологічними параметрами його отримання, такими як, склад, температура та рН розчину, тривалість обробки.

У даній роботі розглянуто електрохімічну кінетику реакцій металевого цинку в розчині слабкомінералізованої води з добавками молібдату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в межах концентрацій 0,2 – 2,0 г/дм³ за кімнатної температури, а



також морфологію отриманих конверсійних покриттів як за умов катодної та анодної поляризації, так і без накладання зовнішньої поляризації.

Методика експерименту.

Дослідження проводили на металевому цинку (електроди циліндричної форми діаметром 6 мм і довжиною 31 мм). Перед початком досліду електроди зачищали механічно тонким наждаковим папером зернистістю P180 за допомогою обертового пристрою, що дозволило досягти рівномірної дзеркальної поверхні.

Для оцінки пасивуючих властивостей молібдату було обрано рекомендований стандартом [11] розчин модельної води наступного складу: $0,319 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,3 \text{ г/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$ без додавання хлориду $0,5 \text{ г/л CaCl}_2$, який в даному разі перешкоджатиме процесу пасивації.

Стаціонарні поляризаційні криві отримували в умовах природної аерації без перемішування розчину на потенціостаті ПИ 50.1.1 з програматором ПР-8 зі швидкістю розгортки потенціалу 1 мВ/с з хлорсрібним електродом порівняння. На підставі проведених вимірів потенціалів електродів під струмом будували графічні залежності в координатах $\lg i [\text{мА/см}^2] \sim f(E, V)$ та в тафелевих координатах $(-E, V - \lg i [\text{мА/см}^2])$ для визначення перенапруги перебігу парціальних катодних і анодних реакцій:

$$\Delta E = E_{ct} - E_{lg(-i)}, \quad (1)$$

де ΔE – відповідне значення перенапруги парціальної реакції (змішаної перенапруги), E_{ct} - величина стаціонарного потенціалу в певному розчині, $E_{lg(-i)}$ – величина потенціалу цинкового електрода за певної густини струму – 1 мА/см^2 . Значення потенціалів перераховували у водневу шкалу.

Морфологію та склад поверхневих осадів досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу з енергодиперсійним мікроаналізатором РЕМ106И з елементним аналізом окремих ділянок поверхні. в Центрі електронної мікроскопії Навчально-наукового інституту ІМЗ КІІ ім. Ігоря Сікорського.

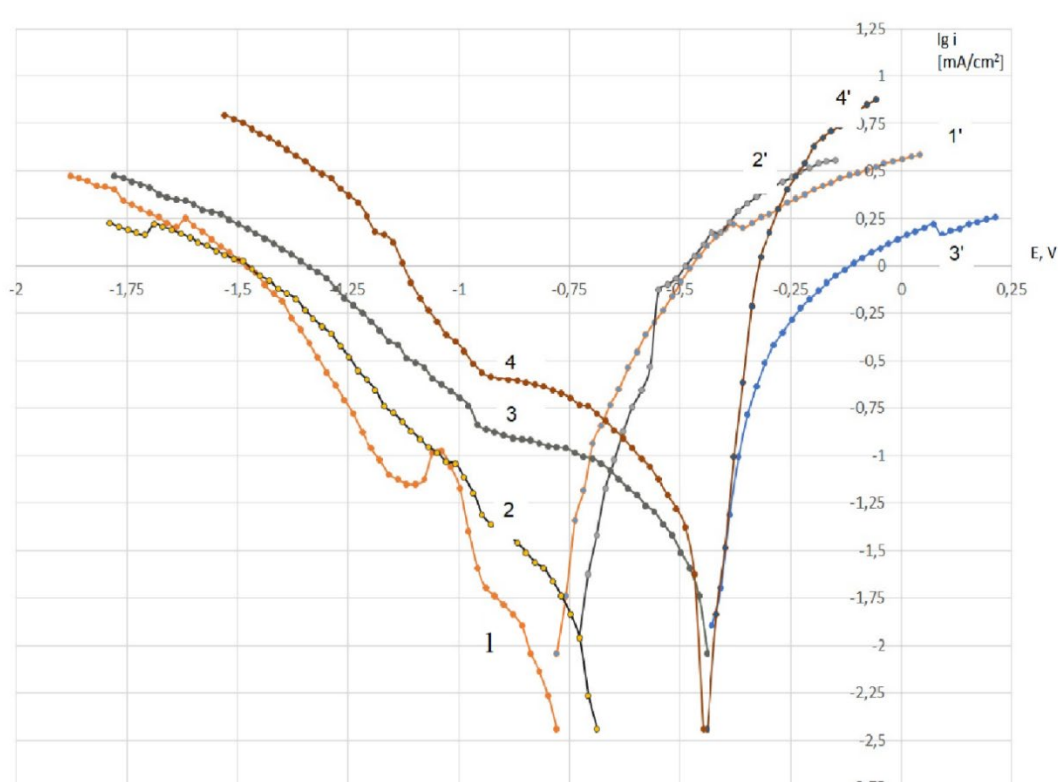


Результати та їх обговорення

1) Дослідження кінетики катодних та анодних парціальних поляризаційних кривих

Дослідження проводили для модельної води (вихідний розчин) та розчинів модельної води з концентрацією $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$: 0,2; 0,5; 0,75; 1,0 та 2,0(г/дм³).

Молибдат-аніони належать до третього класу пасивуючих інгібіторів корозії, які зміщують стаціонарний потенціал кородуючого металу в позитивну область (за Розенфельдом) [1]. Як видно з графіку парціальних катодних і анодних поляризаційних кривих (рис.1), стаціонарний потенціал цинкового електроду при збільшенні концентрації молибдату амонію зміщується в позитивний бік на 0,3 В.



Концентрація молибдату (г/дм³): 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,75; 4 – 2,0.

Рисунок 1 – Парціальні катодні та анодні поляризаційні криві цинку в розчині модельної води з добавками молибдату амонію.

(Потенціали вказані відносно SHE, V)

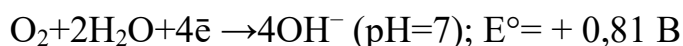
Причому, найбільш суттєве зміщення потенціалу спостерігається за концентрації молибдату 0,75 та 2 г/дм³ (криві 3,3'; 4,4'), що може свідчити про адсорбційну пасивацію металу. Характер анодних поляризаційних кривих показує, що цинк



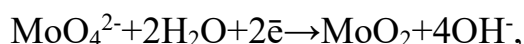
розчиняється в активному стані і не виявляє характерних ділянок з появою граничного струму пасивації, який, наприклад, видно на анодних кривих зразків маловуглецевої сталі 08кп у розчині тієї ж модельної води з таким же вмістом молібдату [12].

З літератури відомо, що при катодній поляризації цинку в нейтральному середовищі з вмістом молібдат-аніону (MoO_4^{2-}) можливі реакції, пов'язані з його відновленням до оксидів молібдену змішаної валентності [10,11], а також відновленням розчиненого кисню та катіонів водню. Причому, в даному разі є досить імовірною реакція відновлення водню завдяки наявності в розчині бікарбонату натрію.

Відновлення розчиненого кисню відбувається за реакцією:



При відновленні молібдат-аніону, наприклад, за потенціалу - 0,78 В перебігає реакція з утворенням діоксиду молібдену [13]:



внаслідок якої також відбувається підключення розчину біля поверхні.

Як видно поляризаційних кривих (рис. 1) в області потенціалів від мінус 0,5 В до мінус 1,0 В на поверхні електрода формується захисна плівка з продуктів відновлення молібдату. На можливість перебігу цієї реакції вказує те, що на катодних кривих (3, 4) з'являються ділянки катодного граничного струму, величина якого збільшується при збільшенні концентрації молібдату. Підтвердження цього механізму потребує аналізу текстури та складу поверхневої плівки, про який буде наведено в наступному розділі.

Для встановлення загальмованості перебігу парціальних електрохімічних реакцій провели співставлення за визначенням електрохімічної перенапруги (рівняння 1), застосовуючи графічні залежності для кожного дослідженого розчину в тафелевих координатах - $E, \text{В} \sim f \lg i$ [mA/cm^2] в інтервалі потенціалів від стаціонарного потенціалу $E_{\text{ст}}$ до потенціалу електрода під струмом за однієї і тієї ж величини густини струму $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Приклад графічних залежностей з визначенням перенапруги парціальних реакцій наведено на рисунку 2.

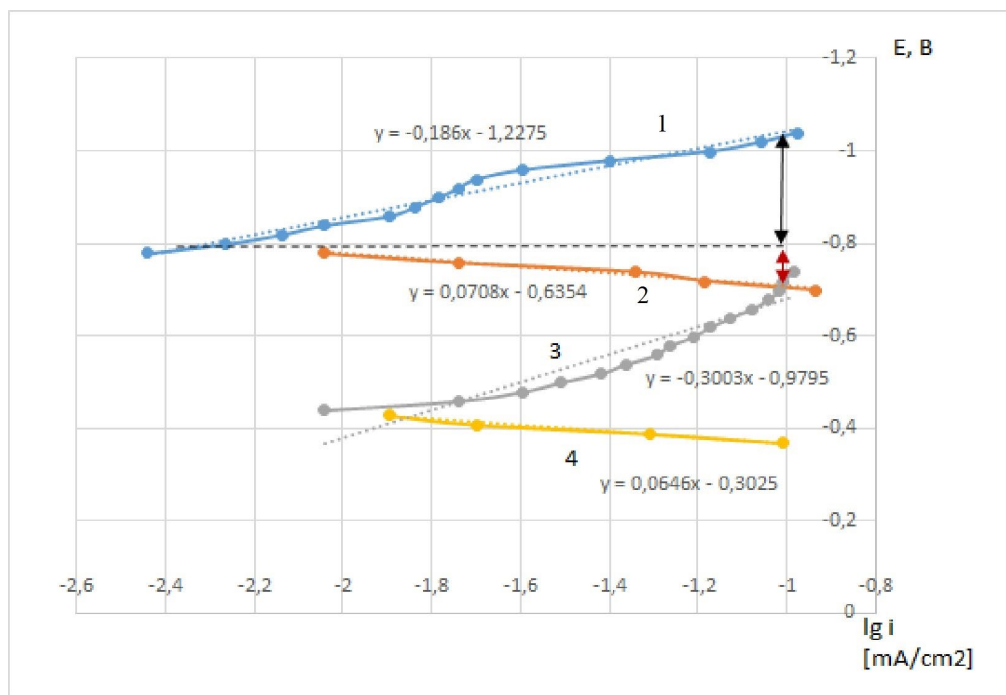


Рисунок 2 – Парціальні криві в тафельових координатах для визначення електрохімічної перенапруги у розчинах модельної води (1 катодна, 2 анодна) та з добавкою 0,75 г/дм³ молібдату (3 катодна, 4 – анодна).

Таблиця 1 - Експериментальні значення електрохімічної перенапруги парціальних катодних і анодних реакцій.

Середовище	Катодні			Анодні		
	$E_{\text{стац.к.}}$	$E_{\lg(-)}$	$\Delta E_{\text{к}}$	$E_{\text{стац.а.}}$	$E_{\lg(-)}$	$\Delta E_{\text{а}}$
Мод. вода без добавок	-0,778	-1,018	0,240	-0,778	-0,698	-0,080
Мод. вода + 0,2 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	-0,688	-1,048	0,360	-0,728	-0,648	-0,080
Мод. вода + 0,75 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	-0,438	-0,718	0,280	-0,428	-0,368	-0,060
Мод. вода + 1 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	-0,478	-0,678	0,200	-0,478	-0,428	-0,050
Мод. вода + 2 г/л (NH ₄) ₂ MoO ₄	-0,448	-0,608	0,160	-0,438	-0,378	-0,060

Як видно із даних (таблиця 1), перенапруга катодних реакцій є набагато вищою, ніж перенапруга анодних реакцій, оскільки вона є змішаною, тобто складається з дифузійної перенапруги відновлення кисню та електрохімічної



перенапруги утворення діоксиду молібдену. Однак, вона зменшується зі збільшенням концентрації молібдату амонію. Перенапруга парціальних анодних реакцій є набагато меншою і мало змінюється зі збільшенням концентрації молібдату.

2. Дослідження морфології та складу конверсійного покриття

З літератури відомо, що колір молібдатного конверсійного покриття зазвичай є індикатором його товщини [9, 10], а також може вказувати на певні морфологічні особливості. Найтонші молібдатні покриття демонструють іридесцентні кольори. Іридесценція виникає внаслідок інтерференційного ефекту. Це відбувається, коли товщина плівки знаходиться в діапазоні довжини хвилі падаючого світла. В міру проходження світла через плівку та відбиття від нижньої поверхні деякі довжини хвиль послаблюються, а деякі посилюються, залежно від товщини плівки [9, 14]. Тонкі покриття можуть мати такі кольори, як синій, зелений, фіолетовий, жовтий. Зі збільшенням часу занурення або концентрації молібдату покриття стає товстішим, і колір зміщується до темних відтінків. Більші за товщиною покриття набувають темно-коричневого або матового чорного кольору. На рисунку 3 наведено цинковий електрод з кольорами мінливості після зняття анодної поляризаційної кривої в середовищі модельної води з 1 г/дм^3 молібдату.



Рисунок 3 – Вигляд тонкого молібдатного покриття на цинковому електроді



Таким чином, колір молібдатного покриття служить візуальним індикатором його відносної товщини: від прозорого (дуже тонкі) до іридесцентного (тонкі) та до темно-коричневого або чорного (товстіші) [4]. Вважають, що протикорозійна ефективність тонких молібдатних конверсійних покриттів є вищою, проте поступається хроматним. Дослідження, проведені науковцями [9, 10] показали, що потовщення покриттів, особливо чорних, може погіршити адгезію та збільшити тріщинуватість, що призводить до гіршої корозійної стійкості.

Дослідження морфологічних особливостей покриттів, отриманих в конверсійному розчині модельної води з концентрацією $2,0 \text{ г/дм}^3(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ проводили на електроді після зняття катодної та анодної поляризаційних кривих, а також на електроді без накладання поляризації. Отримані конверсійні плівки суттєво відрізнялись, як за морфологією, так і за вмістом визначальних елементів, таких зокрема, як молібден, цинк, кисень, вуглець.

З мікроскопічного аналізу поверхні видно (рисунки 4, 5, 6), що утворена плівка є тонкою і нерівномірною за складом і структурою з візуально видимими жовто-зелено – блакитними кольорами мінливості, які можуть відповідати середній товщині від 40 до 500 нм (від 400 до 500 Å).

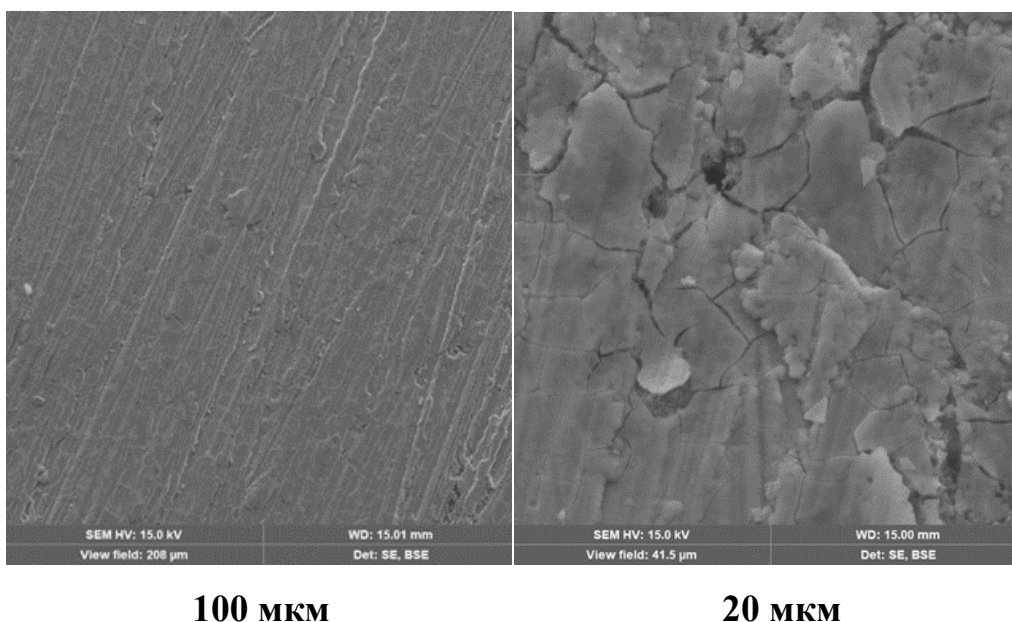
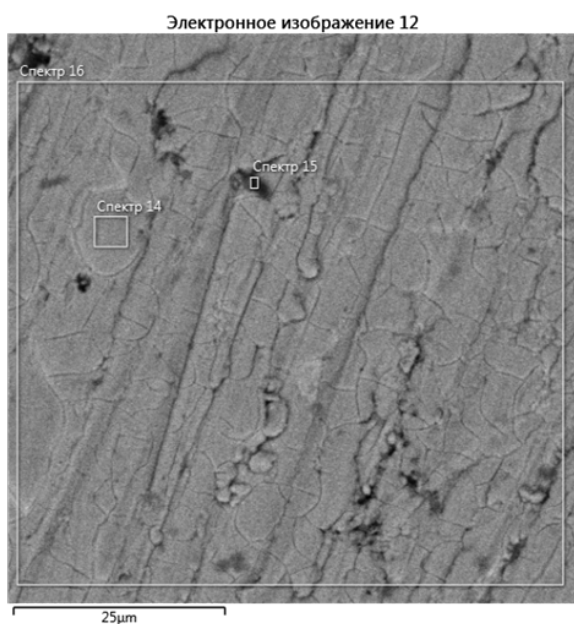


Рисунок 4 – Вигляд поверхні цинкового електрода з плівкою, утвореною після зняття катодної поляризаційної кривої.



Спектр 14 (вагові відсотки) - Zn – 58,1; Mo – 24,8; O -17,4.

Спектр 15 (вагові відсотки) – C – 45,2; Zn – 34,6; O -10,5; Mo – 7,0. В точці 15 – темна плямка – скоріш за все складова карбонату цинку, що міг утворитись при взаємодії оксиду цинку і іонів карбонату за рахунок локального підлуження поверхні.

Спектр 16 (вагові відсотки) – Zn – 50,8; Mo – 20,0; O -16,0.

Спектр 17 (вагові відсотки) – Zn – 55,1; Mo –19,4; O -15,9.

Рисунок 5 - Електронне зображення поверхні цинку з конверсійним покриттям після зняття катодної кривої з точками контролю 14, 15.

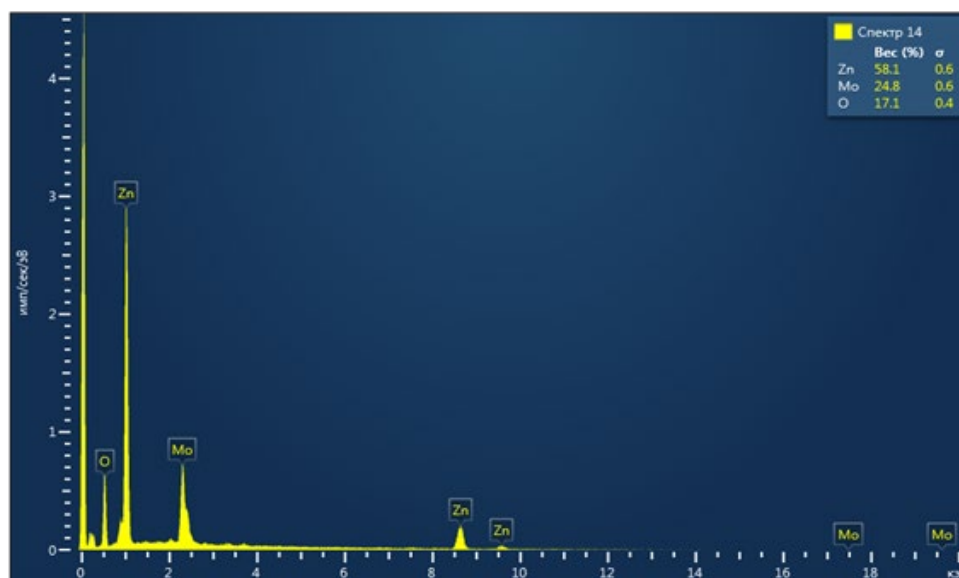


Рисунок 6 - Спектр точки поверхні 14.

Як видно з результатів, плівка є неоднорідною за своїм складом, в плівці переважають оксиди цинку, вміст молібдену майже у 2 рази менший.

З узагальнених результатів спектрограм вміст елементів (вагові відсотки): Zn – 34 - 55; Mo – 7 - 25; O – до 16.

Зображення поверхні та спектрограми вмісту елементів після зняття анодної поляризаційної кривої наведені на рисунку 7. Як видно з рисунків, поверхнева плівка також має нерівномірну «лузгоподібну», тріщинувату структуру.

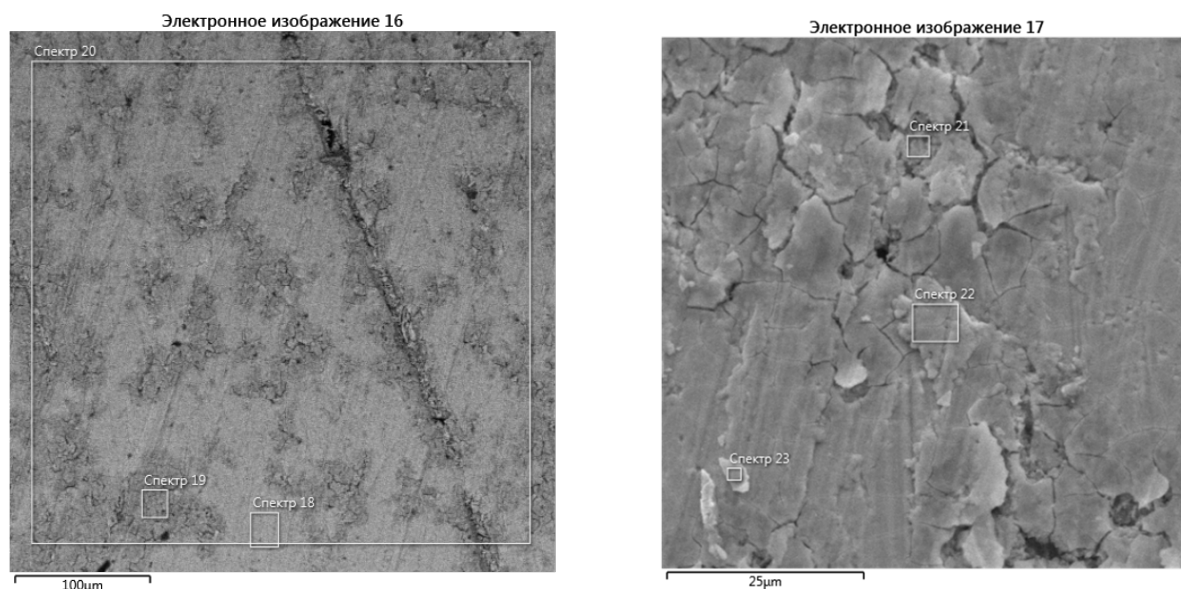


Рисунок 7 – Електронне зображення поверхні після анодної поляризації зі збільшенням $\times 500$ (ліворуч) та $\times 3000$.

Результати спектрограм (зі збільшенням $\times 500$ та $\times 3000$) після анодної поляризації за вмістом елементів:

- спектр точки 18: електронне зображення поверхні при збільшенні $\times 500$ разів: (вагові відсотки) - Zn – 59,5; Mo – 14,7; O -16,1;
- спектр 19 (вагові відсотки) – Mo – 35,2; Zn – 33,0; O - 28,3. Співвідношення цинку та молібдену практично однакове;
- спектр 21(збільшення $\times 3000$) (вагові відсотки) – Mo – 35,5; O - 27,7; Zn – 25,6;
- спектр 22 – Zn – 51,7; O -17,6; Mo –16,9;
- спектр 23 – Zn – 37,6; Mo – 31,5; O -27,4.

За вмістом цинку та молібдену спектрограми в точках 21, 23 близькі: 26 - 37 %.

Загалом, як показують результати, структура плівок є дуже неоднорідною, однак, після анодної поляризації маємо дещо більший вміст молібдену в плівці, порівняно з плівкою, отриманою в умовах катодної поляризації. Цей висновок узгоджується з наведеними в розділі 1 висновками стосовно перенапруг катодних і анодних реакцій.



Також було проведено дослідження з формування конверсійного покриття без накладання поляризації шляхом занурення в розчин з 2 г/дм^3 молібдату амонію протягом тривалого часу (118 годин) в стаціонарних умовах. Отримали блискуче рівномірне покриття чорного кольору. Як видно з фото (рисунок 8), текстура поверхні суттєво відрізняється від тієї, що отримана за умов поляризації: вона має більш тріщинувату кристалоподібну структуру з чіткими границями, пластинки мають розміри від найменших $\sim 10 \text{ мкм}$ до 100 і більше мкм .

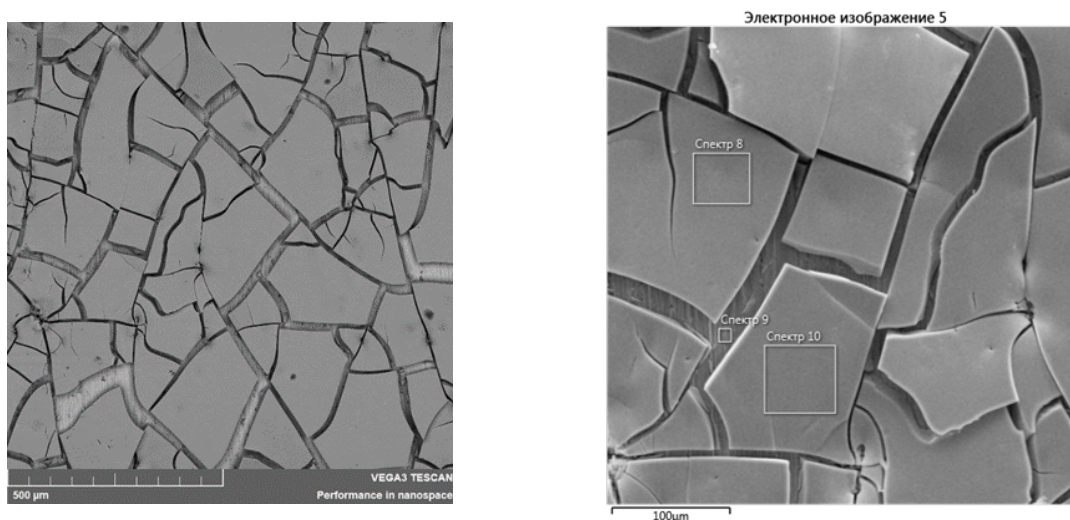


Рисунок - 8. Електронні зображення поверхні цинкового електрода в розчині з 2 г/дм^3 молібдату амонію без накладання поляризації

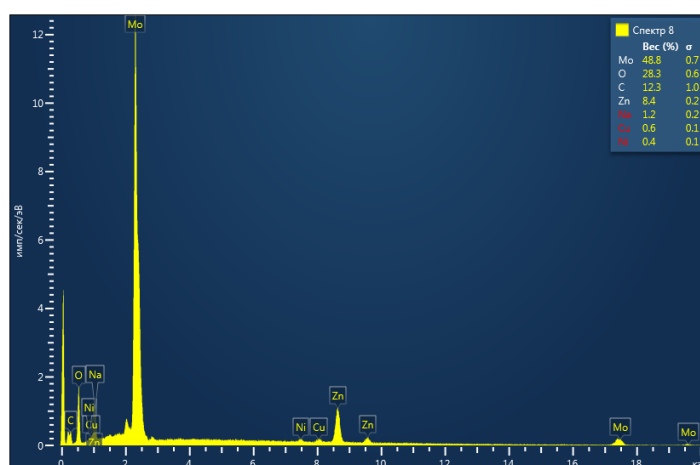


Рисунок 9 – Спектр ділянки 8.

Із результатів спектрограм (рисунок 9) видно, що пластинки конверсійного покриття містять від 48,8 до 52,7 % молібдену, та до 28% кисню, що вдвічі



більше, ніж на плівках, утворених в умовах поляризації. В проміжках між пластинками видно поверхню цинкового електроду (73,5 – 83,7 % цинку). Однак, слід зазначити, що утворена плівка підвищеної товщини має внутрішні напруження і схильна до розтріскування і відшарування. Тому для подальших досліджень і випробувань слід підібрати технологічні умови: *невисоку анодну поляризацію, тривалість витримки, температуру, активацію поверхні для покращення адгезії і якості конверсійного покриття.*

Висновки.

Досліджено кінетику парціальних катодних і анодних поляризаційних кривих цинку в розчині модельної води з нейтральним рН 6 з добавками молібдату амонію в межах концентрацій 0,2 – 2,0 г/дм³ за кімнатної температури. Встановлено, що катодні реакції мають у три рази вищу змішану дифузійно-електрохімічну перенапругу, ніж анодні парціальні реакції.

Досліджено морфологію конверсійних плівок і показано, що їх структура є дуже неоднорідною, проте, після анодної поляризації плівки мають дещо більший вміст молібдену (до 35 вагових відсотків), порівняно з плівкою, отриманою в умовах катодної поляризації (до 25 вагових відсотків). Причому, в більшості випадків співвідношення кількості цинку та молібдену є практично однаковим. Конверсійна плівка чорного кольору, отримана протягом 120 годин без накладання поляризації містила до 52 % молібдену, але мала тріщинувату структуру і погану адгезію внаслідок внутрішніх напружень.

Дослідження з удосконалення технології отримання молібдатних конверсійних покриттів з метою заміни більш токсичних хроматних мають перспективу, однак потребують підбору тривалості дії конверсійного розчину із невисокими концентраціями молібдату та оптимальними температурними умовами.

Література

1. Corrosion inhibitors by I.L Rozenfel'd. McGraw-Hill (January 1, 1981). 327 p.
2. Y.M.Kolotyrykin. About the mechanism of metal passivation in aqueous



electrolyte solutions / Ya.M.Kolotyrykin, Yu.V.Alekseev // *Electrochemistry*.-1995.
Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. О механизме саморегулирования процесса растворения (коррозии) пассивного металла в водных растворах электролитов // *Электрохимия*. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 5 – 10.

3. Magalhaes, A.A.O., Magarit, I.C.P., Mattos, O.R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // *J. Electroanal. Chem.* - 2004, V. 572, № 2, pp. 433-440.

4. М.І. Донченко, С.В. Фроленкова, О.Г. Срібна, Н.А. Білоусова. Пасивуюча обробка заліза та маловуглецевої сталі для тимчасового захисту від атмосферної корозії // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. №6* – 2007- С. 124-129.

5. С.В. Фроленкова, М.І. Донченко. Вплив оксоаніонів на анодну і хімічну пасивацію сталі в слабомінералізованій воді // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2008,- №6.- с. 119 – 127.

6. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Зимаков Д.И. и др. Электровос-становление молибдат-ионов в растворах, содержащих ионы аммония // *Электрохимия*. – 2004.- Т.40, №7. – с. 813-819.

7. Song Y.K., Mansfeld F. Development of a molybdate-phosphate-silane-silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // *Corros. Sci.* 2006, V. 48, pp. 54-164.

8. В.Г. Матыс, В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова. Конверсионные покрытия на цинке, полученные из молибдат-фосфатных растворов с добавками ионов переходных металлов // *Труды БГТУ*. – 2019, серия 2, №2. С. 127 -136.

9. Walker D. E. Enhanced molybdate conversion coatings : thesis. 2013. URL: <https://dspace.lboro.ac.uk/2134/12209> (date of access: 25.10.2025.)

10. Aleshina V., Abrashov A., Grigoryan N., Trofimova E.. Development of the process of passivation of zinc surface in molibdate-containing solutions // 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials / May 26 - 28, 2021 / Brno, Czech Republic, EU/ - <https://doi.org/10.37904/metal.2021.4176>.

11. GOST ГОСТ 9.502–82. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. Unified system of corrosion and ageing protection. Inhibitors of metals



corrosion for aqueous system. Methods of corrosion tests.

12. С.В. Фроленкова, М.І. Донченко. Вплив оксоаніонів на анодну і хімічну пасивацію сталі в слабо-мінералізованій воді // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2008,- №6.- с. 119 – 127.

13. P.A. Williams. MINERALS | Molybdates / Richard C. Selley, L. Robin M. Cocks, Ian R. Plimer. – Encyclopedia of Geology, Elsevier, 2005. – P. 551-552.

14. Wilcox, G. D. and Gabe, D. R., Chemical Molybdate Conversion Treatments for Zinc, Metal Finishing, 1988, 86, p. 71-74.

References.

1. Corrosion inhibitors by I. L Rozenfel'd. McGraw-Hill (January 1, 1981). 327 p.
2. Y.M.Kolotyrkin. About the mechanism of metal passivation in aqueous electrolyte solutions / Ya.M.Kolotyrkin, Yu.V.Alekseev // Electrochemistry.-1995. Колотыркін Я.М., Алексеев Ю.В. О механизме саморегулирования процесса растворения (коррозии) пассивного металла в водных растворах электролитов // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 5 – 10.
3. Magalhaes, A.A.O., Magarit, I.C.P., Mattos, O.R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // J. Electroanal. Chem. - 2004, V. 572, № 2, pp. 433-440.
4. M.I. Donchenko, S.V. Frolenkova, O.H. Sribna, N.A. Bilousova. Pasyvuiucha obrobka zaliza ta malovuhletsevoi stali dlia tymchasovoho zakhystu vid atmosfernoi korozii // Fizyko-khimichna mekhanika materialiv. Spets. vyp. №6 – 2007- S. 124-129.
5. S.V. Frolenkova, M.I. Donchenko. Vplyv oksoanioniv na anodnu i khimichnu pasyvatsiiu stali v slabomineralizovanii vodi // Naukovi visti NTUU «KPI». – 2008,- №6.- s. 119 – 127.
6. Kuznetsov V.V., Pavlov M.R., Zymakov D.Y. Elektrovsstanovlenye molybdat-yonov v rastvorakh, sodержashchikh iony ammonyia // Elektrokhiymia. – 2004.- Т.40, №7. – s. 813-819.
7. Song Y.K., Mansfeld F. Development of a molybdate-phosphate-silane-silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // Corros. Sci. 2006, V. 48, pp. 54-164.
8. V.H. Matys, V. A. Ashuiko, L. N. Novykova. Konversyonnye pokrytyia na tsynke, poluchennye yz molybdat-fosfatnykh rastvorov s dobavkamy ionov perekhodnykh metallov // Trudy BHTU. – 2019, seryia 2, №2. S. 127 -136.
9. Walker D. E. Enhanced molybdate conversion coatings : thesis. 2013. URL: <https://dspace.lboro.ac.uk/2134/12209> (date of access: 25.10.2025.)
10. Aleshina V., Abrashov A., Grigoryan N., Trofimova E.. Development of the process of passivation of zinc surface in molibdate-containing solutions // 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials / May 26 - 28, 2021 / Brno, Czech Republic, EU/ - <https://doi.org/10.37904/metal.2021.4176>.
11. GOST 9.502–82. Unified system of corrosion and ageing protection. Inhibitors of metals corrosion for aqueous system. Methods of corrosion tests.
12. S.V. Frolenkova, M.I. Donchenko. Vplyv oksoanioniv na anodnu i khimichnu pasyvatsiiu stali v slabomineralizovanii vodi // Naukovi visti NTUU «KPI». – 2008,- №6.- s. 119 – 127.
13. .A. Williams. MINERALS | Molybdates / Richard C. Selley, L. Robin M. Cocks, Ian R. Plimer. – Encyclopedia of Geology, Elsevier, 2005. – P. 551-552.
14. Wilcox, G. D. and Gabe, D. R., Chemical Molybdate Conversion Treatments for Zinc, Metal Finishing, 1988, 86, p. 71-74.



Abstract. The paper considers the formation of conversion coatings on zinc in the presence of ammonium molybdate at concentrations of 0.2–2.0 g/dm³ in a solution of weakly mineralized water at room temperature and neutral pH. The electrochemical kinetics of partial cathodic and anodic reactions were studied using the method of stationary polarization curves. The parameters of electrochemical overvoltage were determined from the polarization curves in Tafel coordinates. It was found that the overpotential of cathodic reactions is much higher than that of anodic reactions, since it is mixed, i.e., it consists of the diffusion overpotential of oxygen reduction and the electrochemical overpotential of molybdenum dioxide formation. With an increase in molybdate concentration the cathode overpotential decreases. It has been shown, that the overpotential of anodic reactions is three times lower than that of cathode reactions and does not depend significantly on molybdate concentration. Using scanning REM spectroscopy, the morphology of the obtained conversion coatings was studied under conditions of cathodic and anodic polarization, as well as without external polarization. It was shown, that their structure is very heterogeneous; however, after anodic polarization, the films have a slightly higher molybdenum content (up to 35% by weight) compared to the film obtained under cathodic polarization conditions (up to 25% by weight). Under polarization conditions coatings with a low thickness of 40 to 500 nm (based on visual iridescence) are formed. The conversion film has a “flake-like” structure. Without applying external polarization during prolonged exposure (up to 120 hours), a black conversion coating with a molybdenum content of up to 52 % by weight was obtained, but due to the presence of internal stresses, the film had a cracked structure and poor adhesion. Research on improving the technology for obtaining molybdate conversion coatings to replace more toxic chromate coatings is promising, but requires the selection of the duration of action of the conversion solution with low molybdate concentrations and optimal temperature conditions.

Keywords: conversion coating, molybdate, zinc, electrochemical kinetics, overvoltage

Науковий керівник: к.т.н., доц. Фроленкова С.В.

Статтю надіслано: 18.11.2025 р.

© Білоусова Н.А.