

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

**Шелухин Михаил Александрович**

**Разработка технологического процесса электроосаждения сплава  
цинк-никель из щелочного электролита**

2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре Инновационных материалов и защиты от коррозии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, доцент

**Григорян Неля Сетраковна**

профессор кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор

**Киреев Сергей Юрьевич**

декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»

кандидат химических наук

**Ботрякова Инна Геннадьевна**

старший научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоев ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

**Ведущая организация:**

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»

Защита состоится «17» декабря 2025 г. В 13:30 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.07 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, аудитория 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте [https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/).

Автореферат диссертации разослан « » ноября 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета РХТУ.2.6.07  
кандидат технических наук, доцент



Чуднова Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность**

Для защиты от коррозии стальных изделий широко используют гальванические цинковые покрытия, которые обладают высокой защитной способностью по отношению к стали и обеспечивают электрохимический характер ее защиты во влажной атмосфере. Однако вследствие высокого отрицательного потенциала цинковые покрытия характеризуются низкой коррозионной стойкостью, и сами быстро разрушаются в коррозионных средах. Известно, что легирование цинковых покрытий металлами подгруппы железа (такими как Ni, Co) значительно повышает их коррозионную стойкость за счет смещения потенциала в более положительную область.

Наиболее высокой коррозионной стойкостью и защитной способностью по отношению к стали обладают покрытия, содержащие от 12 до 14 % масс. никеля. При меньшем содержании никеля коррозионная стойкость покрытия ненамного выше, чем у цинкового, а при более высоком содержании никеля утрачивается электрохимический характер защиты стальной основы покрытием.

Многочисленные простые кислые электролиты для осаждения цинк-никелевых покрытий не нашли практического применения из-за сильной зависимости состава сплава от катодной плотности тока. Щелочные электролиты характеризуются высокой рассеивающей способностью и постоянством состава сплава в широком диапазоне катодных плотностей тока, что особенно важно при их нанесении на сложнопрофилированные поверхности.

На промышленных предприятиях РФ в настоящее время применяются зарубежные технологии, поскольку отечественных технологий осаждения цинк-никелевых покрытий, удовлетворяющих современным требованиям по технологичности и функциональным характеристикам осаждающихся покрытий, не существует. В связи с этим актуальна разработка импортозамещающей технологии электроосаждения защитно-декоративных цинк-никелевых покрытий, содержащих 12-14 % масс. никеля.

**Степень разработанности темы.** Анализ литературных данных, включая патенты, показал практически полное отсутствие информации о российских разработках в области технологии электроосаждения сплава цинк-никель, содержащего 12-14 % никеля, из щелочного электролита, а также о закономерностях соосаждения указанных металлов из растворов в присутствии аминосоединений.

## **Цель работы**

Разработка технологии электроосаждения защитно-декоративных покрытий сплавом цинк-никель, содержащих 12-14 % никеля, из щелочного электролита.

## **Задачи работы**

1. Исследование влияния соотношения содержаний компонентов в электролите, природы органических лигандов и блескообразующих добавок, а также режимных параметров процесса на состав сплава
2. Исследование стабильности электролита, разработка корректирующих концентратов и режима корректировки электролита в процессе эксплуатации.
3. Разработка процесса бесхроматной пассивации разработанных цинк-никелевых покрытий.
4. Проведение коррозионных испытаний покрытий.
5. Проведение испытаний разработанной технологии в производственных условиях.

## **Научная новизна**

1. Установлено, что введение в щелочной аминоцинкатный электролит для осаждения сплава цинк-никель соединения из класса азотсодержащих полиалкиленгликолей (АС2) приводит к возрастанию содержания никеля в сплаве (с 6 до 13 %) вследствие поляризации процесса осаждения цинка в сплав.
2. Показано, что введение в аминоцинкатный электролит для электроосаждения сплава цинк-никель соединения, содержащего металлоид в непредельной степени окисления (Б3), расширяет рабочий диапазон плотностей тока, в котором осаждаются покрытия сплавом цинк-никель с содержанием 12-14 % никеля.

## **Теоретическая и практическая значимость**

1. Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей процесса электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель из щелочного электролита в присутствии аминосоединений.
2. Разработана импортозамещающая технология электроосаждения сплава цинк-никель, удовлетворяющая современным требованиям по равномерности химического состава и толщине покрытия на сложнопрофилированной поверхности, внешнему виду покрытий, коррозионной стойкости и защитной способности, а также ресурсу и стабильности электролита.

3. Разработан процесс бесхроматной пассивации электролитических цинк-никелевых покрытий, осажденных из щелочного аминоцинката электролита.

### **Методология и методы исследования**

Методология работы включает в себя общепринятые теоретические и практические методы научной деятельности, в т.ч. анализ литературы по теме исследования, обобщение, сравнение и систематизацию данных, постановку задач работы, определение перспективного направления исследований для их решения, проведение экспериментов с целью получения новых знаний в исследуемой области, анализ полученных результатов и их использование для решения задач диссертационной работы.

### **Положения, выносимые на защиту**

На защиту выносятся результаты:

- исследования зависимости состава сплава от содержания компонентов в электролите, природы органических лигандов и блескообразующих добавок, а также режимных параметров процесса
- исследования закономерностей соосаждения цинка и никеля из щелочного аминоцинката электролита;
- исследования стабильности и ресурса электролита;
- коррозионных испытаний;
- тестирования электролита на действующих производствах;

**Достоверность результатов** обусловлена использованием корректно выбранных методик экспериментов с применением современного оборудования и подтверждается воспроизводимостью результатов, которые не противоречат основным положениям теоретической и прикладной химии.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на 12 международных и всероссийских конференциях и съездах, в т.ч.: II, III Международные конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-катализитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (г. Москва, 2020, 2024); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (г. Минск, 2021); II Международная конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии» (г. Тамбов, 2021); Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические материалы и оборудование» (г. Минск, 2021); XII, XIII Международные научные конференции «Современные методы в

теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плёс, 2021, 2022); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 1 статья – в журнале, входящем в перечень ВАК, 16 тезисов докладов – в материалах всероссийских и международных конференций.

**Личный вклад автора:**

- Поиск, систематизация и анализ литературы по теме работы, выбор и отработка методик экспериментов.
- Постановка цели и задач работы, планирование и выполнение экспериментов.
- Разработка теоретических положений диссертации, анализ полученных результатов исследования и подготовка публикаций по выполненной диссертации.
- Разработка технологического процесса и сопроводительной научно-технической документации.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, экспериментальной части с обсуждением результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы. Общий объем работы: 180 страниц, включая 114 рисунков, 9 таблиц, библиографию из 156 наименований и 1 приложение.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен обзор научно-технической литературы, посвященной процессам и электролитам для электроосаждения сплава цинк-никель, приведены основные механизмы совместного осаждения металлов, способы сближения потенциалов их осаждения. Приведены сведения о составах электролитов для электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель, а также механизме действия функциональных добавок. На основании анализа литературы сформулированы задачи диссертационной работы и выбрана стратегия их решения.

**Во второй главе** описаны методики исследований и использованное

оборудование.

Состав покрытий определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu), а также методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX) с применением спектрометра с аналитическим Si-детектором рентгеновских лучей UltraDry EDS на сканирующем электронном микроскопе Quatro C (Thermo Fisher Scientific).

Определение диапазона плотностей тока, в котором возможно получение качественных цинк-никелевых покрытий, а также допустимого диапазона изменения концентраций добавок, проводили в угловой ячейке Хулла при силе тока 0,1;1,0 А. В качестве образцов использовали пластины размером 100x70x0,8 мм из холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении.

Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата P-40X (Electro Chemical Instruments) с терmostатированной ( $22\pm2^{\circ}\text{C}$ ) трехэлектродной электрохимической ячейкой в потенциостатическом режиме. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭСр-10103/3,5.

Поляризационные кривые на ртутно-пленочном электроде снимали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата AUTOLAB PGSTAT302N (Metrohm Autolab) с терmostатированной ( $22\pm2^{\circ}\text{C}$ ) трехэлектродной электрохимической ячейкой. Рабочим электродом служил ртутно-плёночный электрод с рабочей поверхностью 20  $\text{мм}^2$ .

Морфологию поверхности покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quatro C (Thermo Fisher Scientific).

Блеск покрытия измеряли при помощи блескомера 480 (Elcometer).

Состав конверсионных пассивирующих слоев изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на установке OMICRON ESCA+ XPS (Германия).

Коррозионные испытания проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии с международным стандартом ASTM B117.

Износостойкость покрытий определяли на ротационном абразиметре (Taber Elcometer, модель 5135) по убыли массы образца после истирания абразивным кругом Н-18.

Микротвердость измеряли при помощи микротвердомера ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450-76.

**В третьей главе** описаны объекты исследований, приведены и обсуждены результаты

экспериментов.

## Исследование закономерностей процесса электроосаждения сплава цинк-никель из щелочных аминосодержащих электролитов

При выборе лиганда для разрабатываемого щелочного электролита учитывалось, что он должен образовывать более прочные комплексы с более электроположительным компонентом сплава – никелем, чтобы его содержание в сплаве было невысоким.

По литературным данным в качестве лиганда в щелочном электролите для осаждения цинк-никелевого сплава могут быть использованы аминосодержащие органические соединения.

Была исследована возможность использования в качестве лигандов в разрабатываемом электролите полиаминов линейного строения и добавок, как по отдельности, так и при различном их сочетании в электролите.

Экспериментально были определены лиганда (ПА3, ПА4 и ПА5), а также соотношения содержаний ионов металлов и лигандов и суммарное содержание ионов металлов в электролитах, в которых удается получить компактные цинк-никелевые покрытия с содержанием никеля 12-14 % в наиболее широком диапазоне плотностей тока. Составы этих электролитов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы исследованных растворов (рН~13-14)

Компоненты раствора	Концентрация, моль/л								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zn <sup>2+</sup>	0,1-0,2	0,14-0,2	0,14-0,2	0,14-0,2	0,14-0,2	0,14	0,14	0,14	0,12-0,2
OH <sup>-</sup>	1,56-3,2	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,125
Ni <sup>2+</sup>	0,03-0,06	0,06	0,02-0,06	0,02-0,06	0,02-0,06	0,02-0,06	0,02-0,06	0,02-0,06	0,02-0,06
(ПЭПА)*	0,05-0,2								
ПА3		0,24-0,96				0,07-0,59	0,07-0,59	0,26-0,78	0,26-0,78
ПА4			0,08-0,96			0,07-0,59			
ПА5				0,08-0,96			0,07-0,59		
(ТЭА)*					0,08-0,96			0,13-0,4	
AC2									0,06-0,3
ΣMe <sup>2+</sup>		0,2-0,26	0,16-0,26	0,16-0,26	0,16-0,26	0,16-0,2	0,16-0,2	0,16-0,2	0,14-0,2
Ni <sup>2+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	0,3-0,6	0,3-0,4	0,1-0,4	0,1-0,4	0,1-0,4	0,14-0,4	0,14-0,4	0,14-0,4	0,1-0,4
Ni <sup>2+</sup> /L	0,3-0,6	0,25-0,06	0,75-0,06	0,75-0,06	0,75-0,06				
Zn <sup>2+</sup> /L									0,5-1,5

\*ПЭПА – полиэтиленполиамин; \*\*ТЭА – триэтаноламин

На рисунке 1 приведены диаграммы качества покрытий, осажденных в электролитах (№1-9, таблица 1) на тестовом катоде ячейки Хулла. Область катодных плотностей тока, в которой осаждались покрытия, содержащие 12-14 % никеля, здесь и далее выделена на диаграммах рамкой зеленого цвета.

При использовании в качестве лиганда для комплексообразования ионов никеля линейного полиамина ПАЗ покрытия с требуемым содержанием никеля (12-14 %) осаждаются в диапазоне плотностей тока  $2,0-5,0 \text{ A/dm}^2$ , внешний вид которых, согласно классификации Хулла, можно охарактеризовать как глубоко матовые.

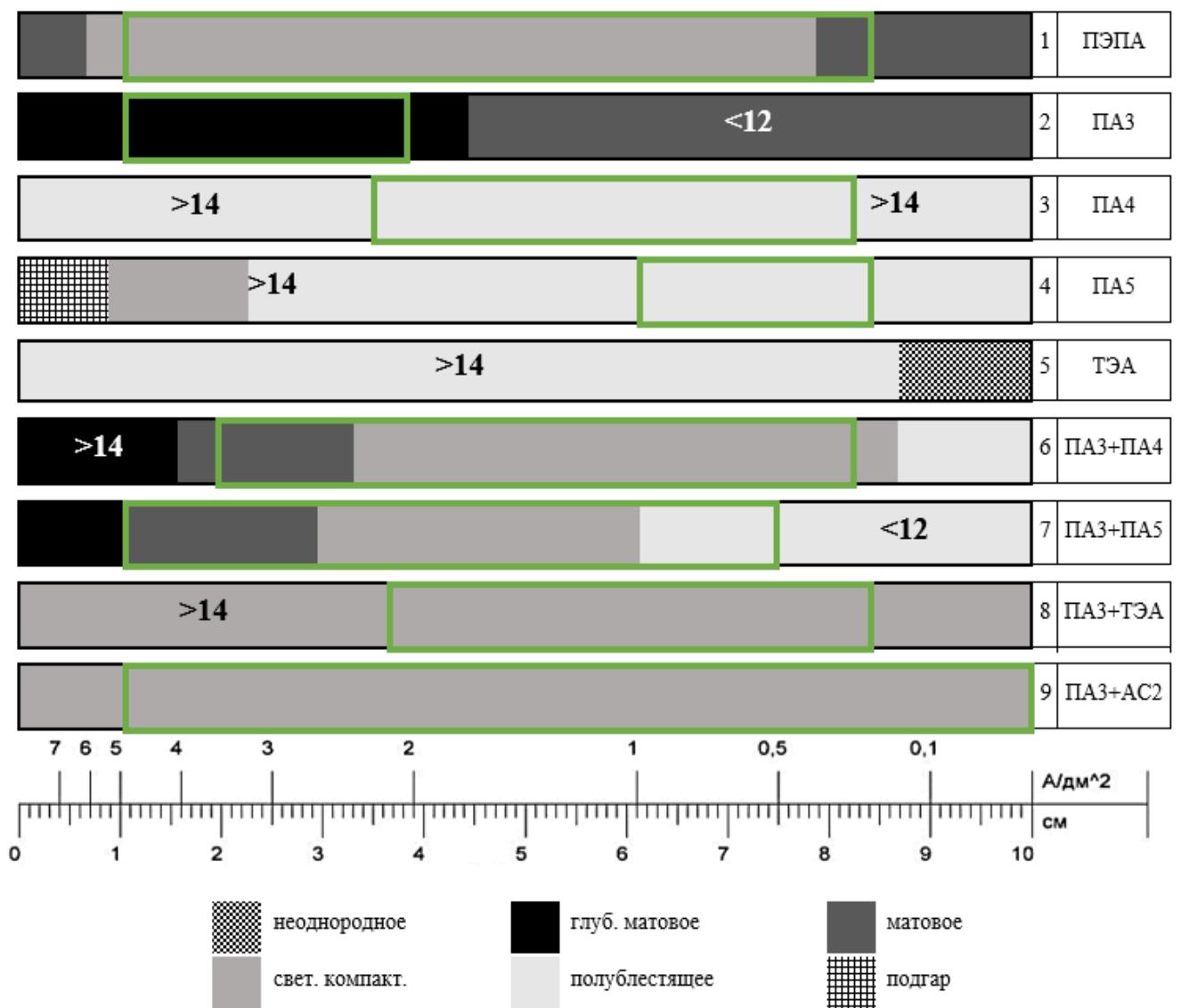


Рисунок 1. Диаграмма качества покрытий, осажденных из электролитов 1-9 (таблица 1)  
на тестовом катоде ячейки Хулла

При меньших плотностях тока содержание никеля в покрытии составляет 6-9 %. При использовании в качестве лиганда полиаминов ПА4 и ПА5 требуемое содержание никеля в осаждающихся покрытиях получается, напротив, при меньших плотностях

тока - в диапазоне 0,2-2,0 А/дм<sup>2</sup>, а внешний вид покрытий заметно улучшается. При использовании в качестве лиганда триэтаноламина (ТЭА) (электролит № 5, таблица 1) содержание никеля во всем интервале катодных плотностей тока на тестовой пластине ячейки Хулла превышает 14 % и находится в интервале 20-70 % в зависимости от соотношения  $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ .

С учетом этих результатов для расширения диапазона плотностей тока, в котором осаждаются покрытия требуемого состава, что является важным фактором при нанесении покрытий на изделия сложного профиля, были исследованы электролиты с различным сочетанием в них линейных полиаминов, ТЭА и добавки АС2 - соединения из класса азотсодержащих полиалкиленгликолей. Как видно из приведенных диаграмм, покрытия хорошего качества в наиболее широком диапазоне плотностей тока осаждаются при сочетании в электролите полиамина ПА3 и аминоспирта АС2 (№ 9, таблица 1). С учетом полученных результатов электролит № 9 был выбран для дальнейших исследований с целью разработки технологии осаждения цинк-никелевого покрытия.

В ходе экспериментов было установлено, что аминоспирт АС2 растворяется в щелочном электролите для осаждения сплава цинк-никель только в присутствии в нём ионов цинка и не растворяется в этом же электролите в отсутствие в нём ионов цинка, из чего можно заключить, что никель не образует с АС2 комплексных ионов или других водорастворимых соединений, а образуются водорастворимые комплексные соединения цинка с АС2 (предположительно, цинкатно-полиалкиленгликолевые).

Исследована зависимость состава сплава от мольного соотношения  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  и  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  в растворе при различных катодных плотностях тока (рисунок 2).

Приведенные на рисунке 2 результаты свидетельствуют о том, что введение в электролит (наряду с полиамином ПА3) аминоспирта АС2 приводит к возрастанию содержания никеля в покрытии: с 9 до 13 % и с 13 до 15 % при плотностях тока 1 и 3 А/дм<sup>2</sup> соответственно (рисунок 3, а, б, в). Это, возможно, связано с ингибированием процесса восстановления цинка в присутствии в растворе аминоспирта.

Кроме того, установлено, что при всех исследованных концентрациях никеля (0,06; 0,04 и 0,02 моль/л) введение в раствор аминоспирта АС2 снижает зависимость состава сплава от катодной плотности тока в интервале соотношений  $[Zn^{2+}]/[AC2]$ , равном 0,75-1,25. Видно, что в указанном интервале  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  при катодных

плотностях тока 1 и 3 А/дм<sup>2</sup> осаждаются сплавы с постоянным содержанием никеля. Кроме того, показано, что по мере снижения содержания никеля в растворе с 0,06 до 0,02 моль/л содержание никеля в сплаве снижается с 14-15 до 13-14 %, покрытия требуемого состава осаждаются в интервале отношений  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  от 7 до 9.

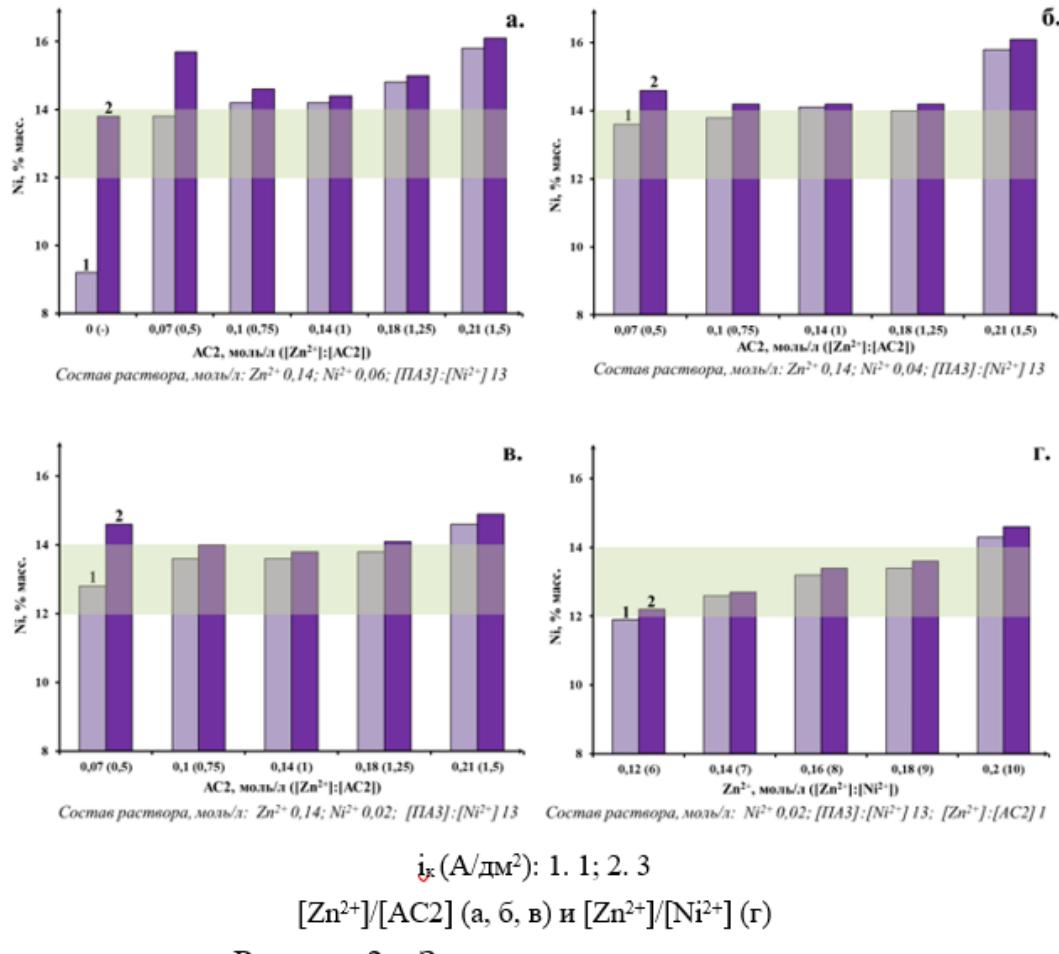


Рисунок 2 – Зависимость состава сплава

от мольного соотношения компонентов электролита при различных плотностях тока

Т. о., полученные результаты показывают, что регулирование состава сплава в рабочем диапазоне плотностей тока может быть достигнуто варьированием соотношений концентраций  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  и  $[Zn^{2+}]/[AC2]$ , что и было реализовано в электролите №9.

Как видно из рисунка 3, в интервале соотношений  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  от 0,75 до 1,25 покрытия, содержащие 12-14 % никеля, осаждаются в диапазоне плотностей тока 0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>, при этом выход по току снижается с 95 до 67 %, что является позитивным технологическим фактором, способствующим равномерности по составу сплава и толщине покрытия на сложнопрофилированных поверхностях.

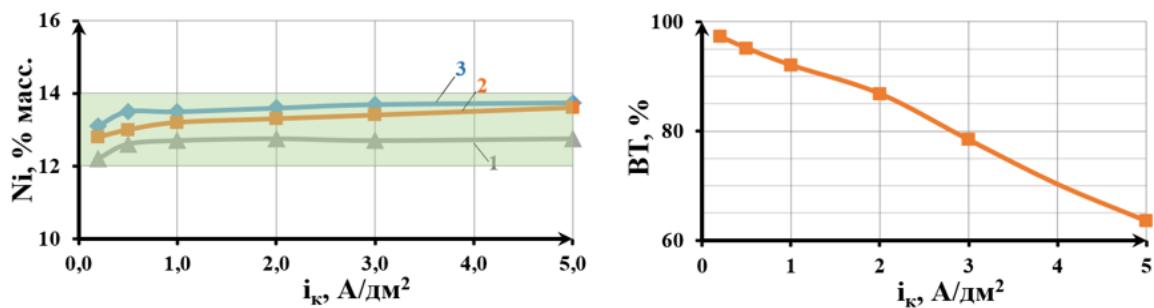


Рисунок 3 – Зависимость состава сплава и ВТ от катодной плотности тока (электролит №9, таблица 1)

### Результаты поляризационных исследований

Как видно из приведенных на рисунке 4 суммарных поляризационных кривых процесса осаждения сплава и парциальных кривых восстановления цинка и никеля, при введении в электролит аминоспирта АС2 (электролит 9, таблица 1) парциальные скорости осаждения в сплав цинка снижаются в большей степени, чем скорости восстановления никеля, за счет чего возрастает содержание никеля в сплаве. При этом интервал плотностей тока, в котором осаждаются покрытия требуемого состава (12-14 %), существенно расширяется.

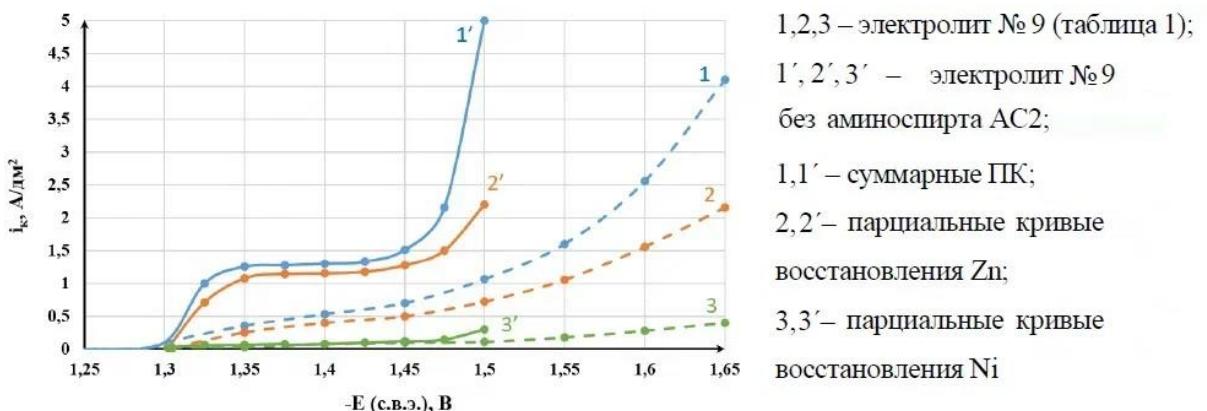


Рисунок 4 – Суммарные поляризационные кривые (1,1') процесса электроосаждения сплава цинк-никель и парциальные кривые восстановления цинка (2,2') и никеля (3,3') в сплав

Для выяснения характера влияния добавок на процесс электроосаждения сплава в аминоцинкнатном электролите проведены поляризационные исследования на ртутно-пленочном электроде, на котором из-за высокого перенапряжения выделения водорода удается получить индивидуальную кривую восстановления никеля в щелочном электролите.

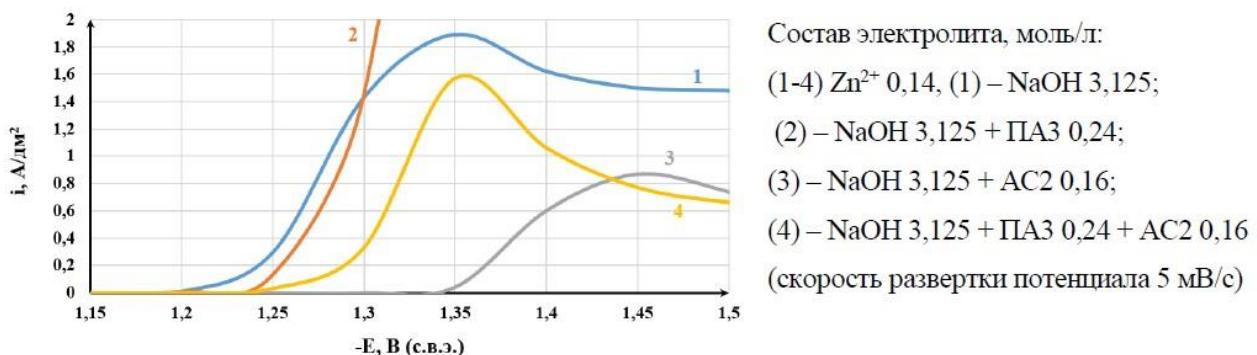


Рисунок 5 – Поляризационные кривые восстановления цинка на ртутно-пленочном электроде

На поляризационной кривой, отвечающей восстановлению цинка из цинкатного комплекса (рисунок 5, кривая 1), отмечается незначительный максимум, который в данном случае, скорее всего, является следствием изменения приэлектродной концентрации ионов цинка и структуры поверхности электрода (образование амальгамы цинка). Однако и потенциал начала восстановления, и потенциал полуволны достаточно точно соответствуют потенциалам цинка в цинкатном комплексе (от -1,2 В до -1,5 В).

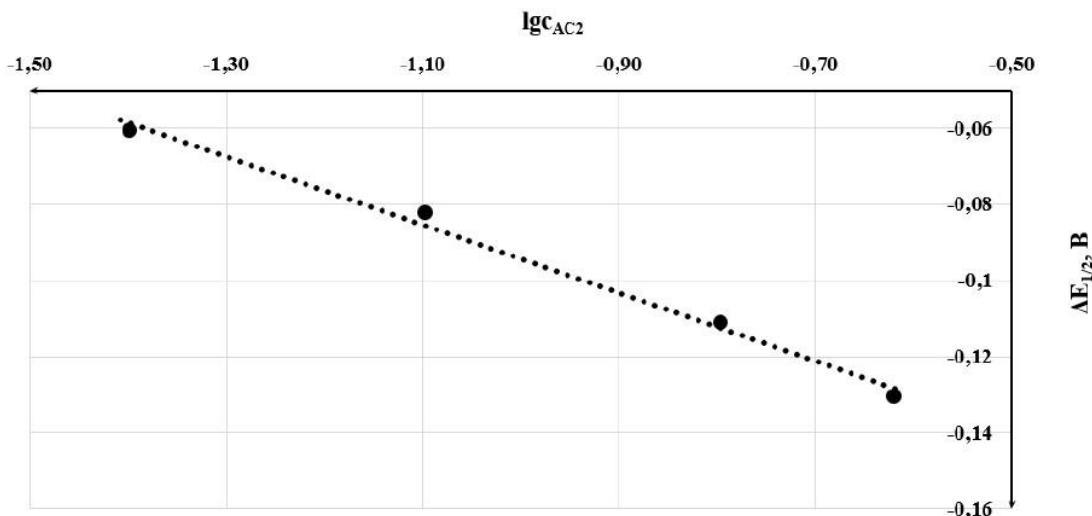
При введении в цинкатный электролит полиамина ПАЗ потенциал начала восстановления цинка (рисунок 5, кривая 2) смещается несущественно, и на кривой не наблюдается предельного тока. Согласно литературным данным, в присутствии в электролите аминов механизм восстановления ионов водорода на различных металлах изменяется – разряд происходит из промежуточных форм типа  $\{R_3N^+ : H\}$ , что приводит к существенной деполяризации процесса выделения водорода. Кроме того, выделяющийся водород за счет перемешивания прикатодного слоя ускоряет массоперенос цинка к поверхности электрода. Эти факторы приводят к экзальтации тока (резкий подъем кривой) и маскируют предельный ток восстановления цинка (кривая 2).

При введении в цинкатный электролит аминоспирта (АС2) наблюдается значительная поляризация процесса восстановления цинка (кривая 3), что, по-видимому, является следствием образования более устойчивого полилигандного (цинкатно-полиалкиленгликолового) комплекса. Ингибирирование процесса восстановления цинка вряд ли является следствием адсорбции на поверхности электрода аминосодержащих соединений, поскольку, как видно из вышеописанных парциальных кривых (рисунок 4), введение в раствор аминоспирта существенно тормозит процесс восстановления цинка и практически не отражается на скорости восстановления никеля.

Добавление в раствор, содержащий АС2, полиамина ПАЗ приводит к некоторой

деполяризация процесса (кривая 4, рисунок 5), что, возможно, является следствием деполяризации процесса выделения водорода и изменением механизма разряда цинксодержащих ионов.

Для подтверждения предположения об образовании смешанного комплекса цинка была исследована зависимость потенциала полуволны от логарифма концентрации AC2 в растворе (рисунок 6).



Состав электролита, моль/л: Zn<sup>2+</sup> 0,14, NaOH 3,125, AC2 0,04-0,24

Рисунок 6 – Зависимость потенциала полуволны процесса восстановления цинка от логарифма концентрации AC2 в растворе

Как видно из приведенной на рисунке 6 зависимости потенциала полуволны от логарифма концентрации аминоспирта в электролите, ингибирование процесса восстановления цинка возрастает с ростом концентрации лиганда, что, очевидно, связано с упрочнением комплексов.

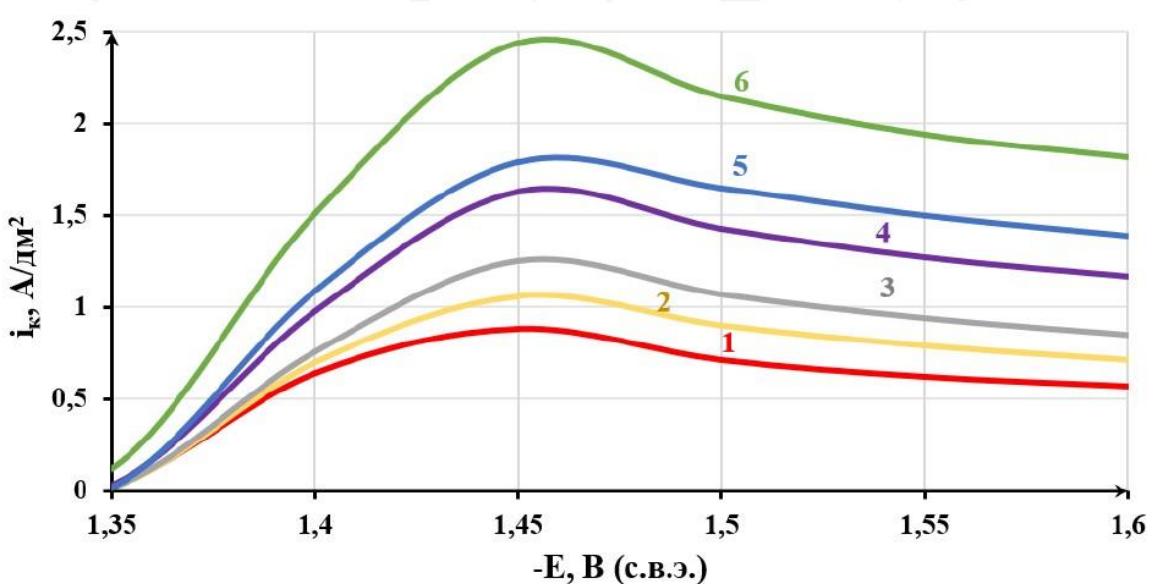
Полученные значения потенциалов полуволны для разных концентраций аминоспирта в растворе ложатся на прямую, что позволяет рассчитать условную константу устойчивости смешанного комплекса цинка *по известному в полярографии уравнению смещения потенциала полуволны*:

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = -\frac{0,059}{n} \cdot \lg \beta_p - p \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_L, \text{ где: } C_L \text{ – равновесная концентрация лиганда}$$

в растворе,  $\beta_p$  – константа устойчивости комплекса,  $p$  – число координированных лигандов.

Рассчитанный логарифм условной константы устойчивости смешанного комплекса цинка ( $\lg \beta$  равен 21-22) ~ на 6 порядков превосходит  $\lg \beta$  цинкатного комплекса (значение

согласно литературным данным  $\sim 15$ - $16$ ). Следовательно, можно предположить, что торможение процесса восстановления цинка в присутствии аминоспирта объясняется образованием более прочных комплексов.



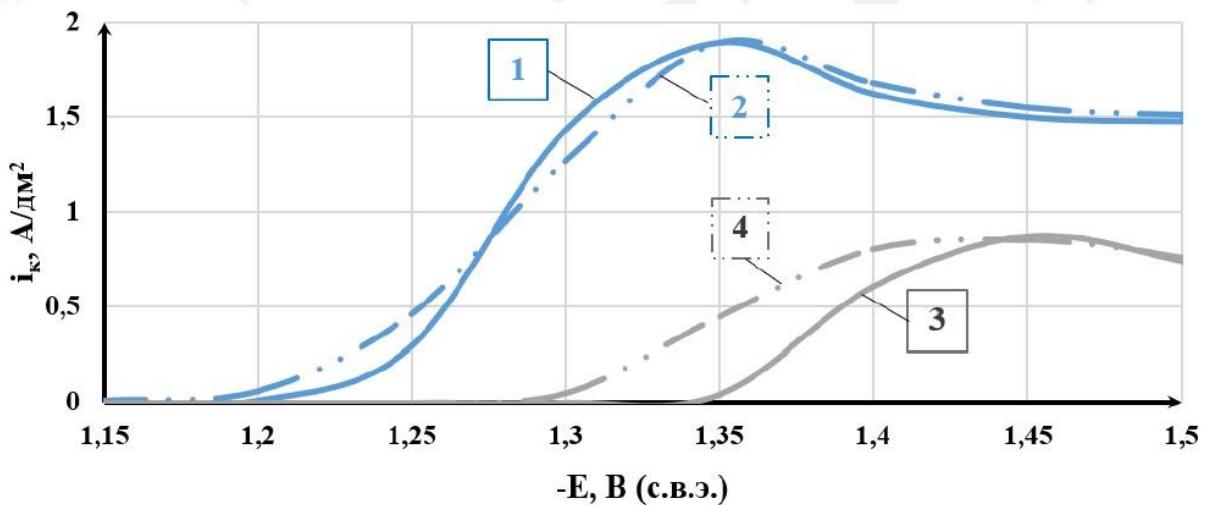
Состав электролита, моль/л:  $Zn^{2+}$  0,14,  $NaOH$  3, 125, AC2 0,16,  
скорость развертки потенциала, мВ/с: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 30; (5) – 60; (6) – 90

Рисунок 7 – Поляризационные кривые восстановления цинка

на ртутно-пленочном электроде при различной скорости развертки потенциала

Приведенные на рисунке 7 поляризационные кривые свидетельствуют об увеличении значений тока восстановления цинка в электролите, содержащем аминоспирт AC2, с увеличением скорости развертки потенциала (рисунок 7), что также подтверждает наличие диффузионных ограничений процесса восстановления цинка. Это согласуется с вышеописанным предположением о том, что ингибиование процесса восстановления цинка не является следствием адсорбции на поверхности электрода аминосодержащих соединений.

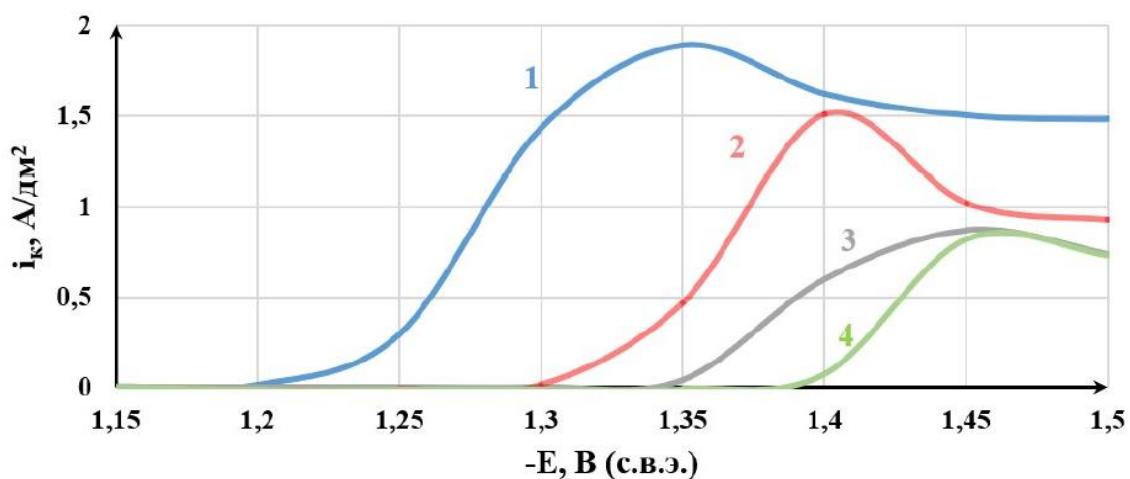
Следует отметить, что потенциал начала восстановления цинка, а также значения тока мало зависят от концентрации  $NaOH$  в растворе (рисунок 8), а потенциалы полу волн достаточно точно соответствуют потенциалам цинка в цинкатном комплексе (-1,2 В до -1,5 В). Введение как в разбавленный (кривая 3), так и в концентрированный (кривая 4) по щелочи раствор аминоспирта AC2 существенно сдвигает потенциал начала восстановления в сторону отрицательных значений (в обоих случаях  $\sim$  на 0,15 В), что также косвенно подтверждает образование более устойчивого комплексного соединения цинка в таком растворе.



Состав электролита, моль/л: (1-4)  $Zn^{2+}$  0,14, (1) – 3,125 NaOH; (2) – 1,56 NaOH; (3) – 3,125 NaOH+0,16 AC2; (4) – 1,56 NaOH+0,16 AC2 (скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

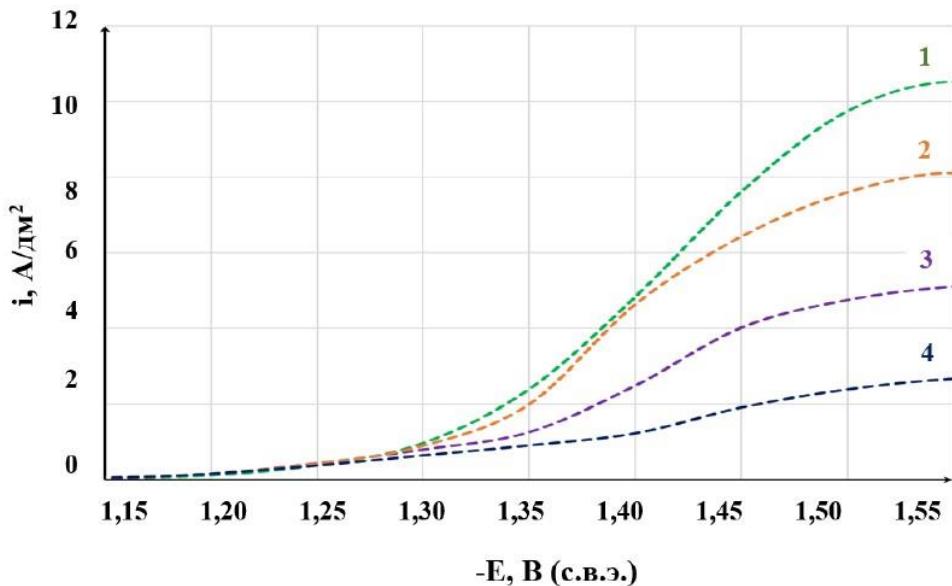
Рисунок 8 – Поляризационные кривые осаждения цинка на ртутно-пленочном электроде из растворов с различной концентрацией NaOH

С ростом концентрации аминоспирта AC2 в электролите, как и следовало ожидать, поляризационные кривые восстановления цинка все более смещаются в отрицательную область, а величина максимума тока уменьшается с ростом его концентрации до 0,16 моль/л, дальнейшее увеличение содержания AC2 практически не отражается на максимальном значении тока (рисунок 9).



Состав электролита, моль/л: (1-4)  $Zn^{2+}$  0,14, NaOH 3,125, AC2 (1) – 0; (2) – 0,08; (3) – 0,16; (4) – 0,24 (скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

Рисунок 9 – Поляризационные кривые осаждения цинка на ртутно-пленочном электроде при различной концентрации AC2 в электролите



Состав электролита, моль/л (1-4) 0,14  $Zn^{2+}$ , 0,02  $Ni^{2+}$ , NaOH 3,125, ПА3 0,24, AC2 (1) – 0; (2) – 0,08; (3) – 0,16, (4) – 0,32  
(скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

Рисунок 10 – Поляризационные кривые осаждения сплава цинк-никель на ртутно-пленочном электроде в растворах с различным содержанием аминоспирта AC2

Приведенные на рисунке 10 поляризационные кривые осаждения сплава показывают, что возрастание концентрации AC2 в растворе, как и в случае индивидуального восстановления цинка, приводит к снижению предельного тока, однако смещения потенциала начала восстановления сплава в отрицательную область, как при индивидуальном восстановлении цинка (рисунок 9), не происходит. Поскольку увеличение концентрации аминоспирта в электролите приводит к снижению содержания цинка в сплаве, можно предположить, что аминоспирт поляризует только процесс восстановления в сплав цинка, что согласуется с парциальными кривыми на рисунке 5.

### Разработка блескообразующей композиции

Органические добавки в щелочной электролит для осаждения сплава цинк-никель чаще всего представляют собой композиции, состоящие из ингибитора-выравнивателя и непосредственно блескообразователя. В качестве ингибитора-выравнивателя используются полимерные соединения, большие молекулы которых, адсорбируясь на покрываемой поверхности и ингибируя процесс осаждения металлов, способствуют формированию более плотных мелкокристаллических осадков. Кроме того, из-за наличия в составе этой добавки атома азота с положительным зарядом, она, адсорбируясь электростатически преимущественно на участках с большей концентрацией силовых линий электрического поля, т.е. на ближних к аноду участках поверхности катода, способствует выравниванию

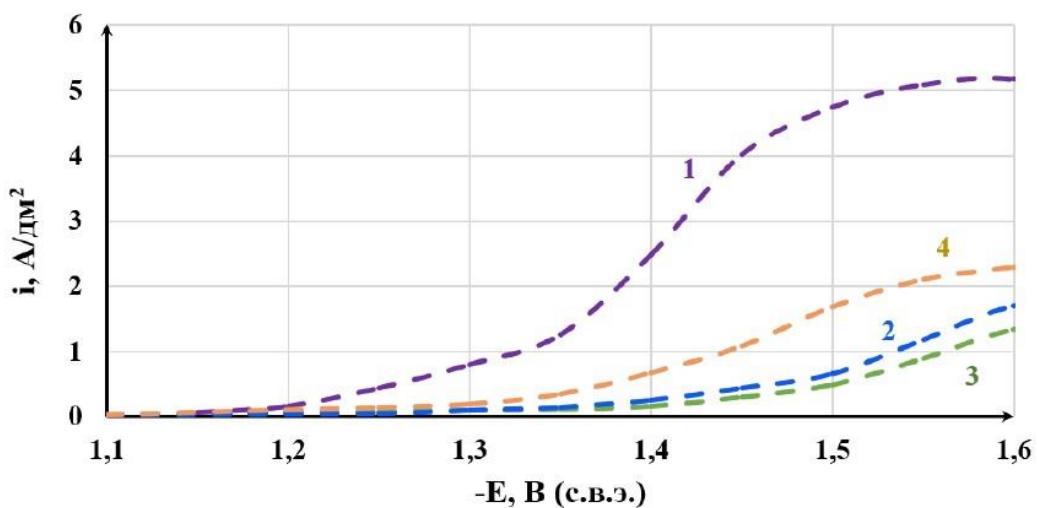
толщины покрытия на сложнопрофилированной поверхности.

В качестве блескообразователей также используются соединения, ингибирующие процесс восстановления металлов, которые добавляются в электролит в небольших количествах, и которые из-за диффузионных ограничений адсорбируются преимущественно на микровыступах поверхности, где локально подавляют осаждение металла, способствуя сглаживанию микрорельефа и блеску покрытий, причем эти добавки расходуются в процессе электроосаждения.

В качестве ингибитора-выравнивателя были исследованы такие соединения, как полиэтиленимин, сополимер диметиламина, этилендиамина и эпихлоргидрина, сополимеры соединений, содержащих хлорэтиловую группу, эфирную связь, диметиламинопропильные группы, связанные с мочевиной, и сополимер акриламида с четвертичным аммониевым основанием. В качестве основного блескообразователя – соединения из класса этоксилированных ненасыщенных спиртов и класса четвертичных аммониевых солей.

Наиболее эффективным оказалась комбинация ингибитора-выравнивателя Б1 и блескообразователя Б2.

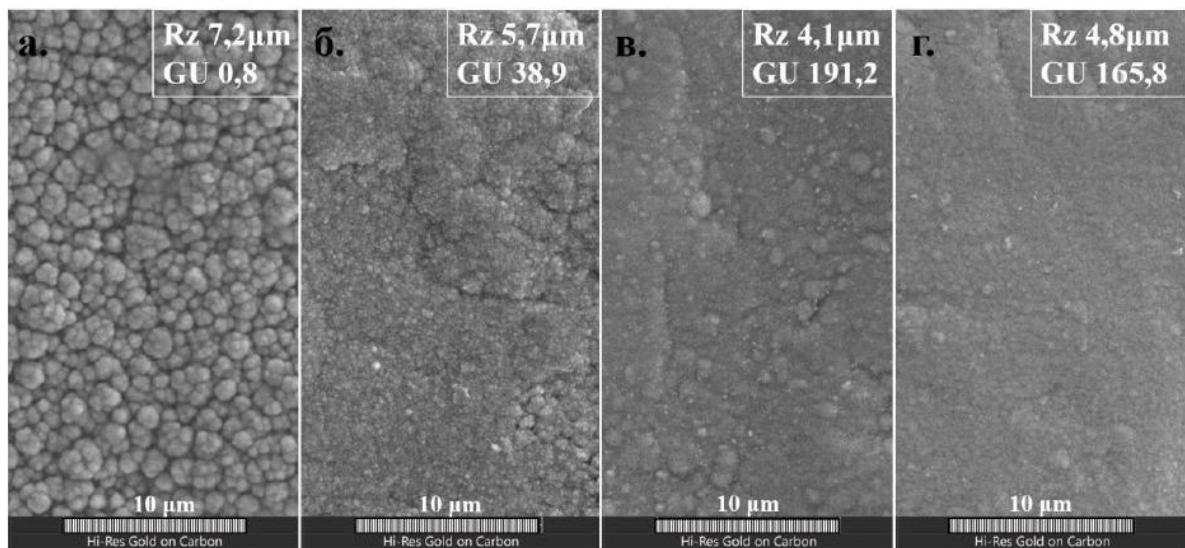
Поляризационные исследования показали, что добавки Б1 и Б2 (при их содержании в электролите 0,1 г/л каждой) ингибируют процесс осаждения сплава примерно на 180-200 и 40-60 мВ соответственно, при сочетании этих добавок поляризация процесса в рабочем диапазоне плотностей тока составляет 220-260 мВ (рисунок 11).



(1) – электролит №9 (таблица 1); (2) – 1+Б1; (3) – 2+Б2; (4) – 3+Б3  
(скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

Рисунок 11 – Поляризационные кривые осаждения сплава цинк-никель на ртутно-пленочном электроде из раствора (№9) без добавок и с различным сочетанием добавок в нем

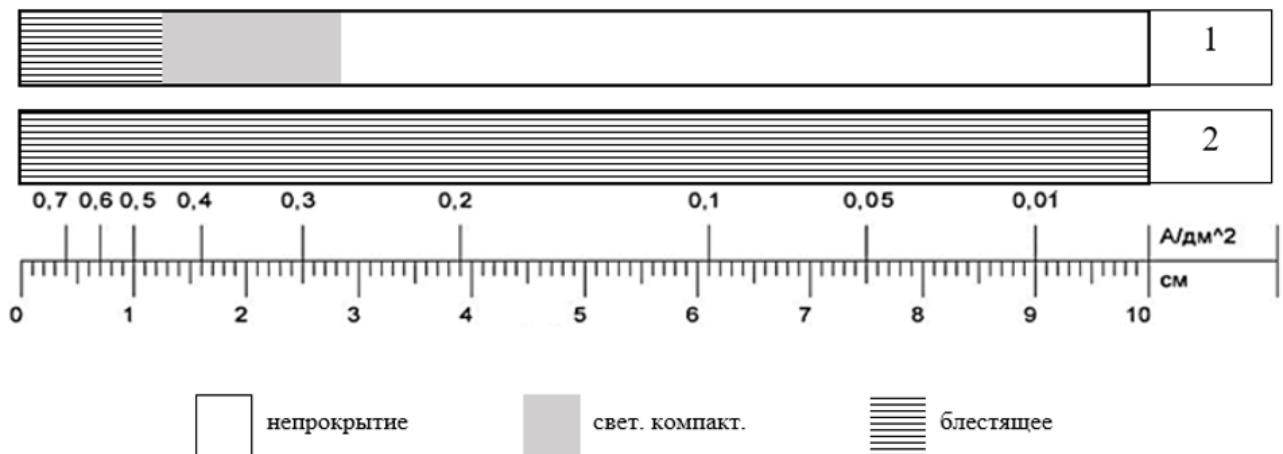
Приведенные на рисунке 12 СЭМ-изображения и параметры шероховатости поверхности свидетельствует об измельчении зерен кристаллитов осадка и сглаживании микрорельефа поверхности при добавлении в электролит добавки Б1 и, особенно, при сочетании в нём добавок Б1 и Б2. Это отразилось на внешнем виде покрытий – блеск покрытий, осаждающихся в диапазоне плотностей тока 0,5-5,0 А/дм<sup>2</sup>, оценивается 190- 200 GU (рисунок 12).



а – без добавок; б – с добавкой Б1; в – с добавками Б1 и Б2; г – с добавками Б1, Б2 и Б3

Рисунок 12 – СЭМ-изображения поверхности, параметры шероховатости и блеск покрытий сплавом цинк-никель, полученных из электролита № 9 (таблица 1).

При работе в области низких плотностей тока, реализующихся на практике при электроосаждении покрытий насыпью (например, во вращательных установках), было установлено, что при плотности тока <0,3 А/дм<sup>2</sup> покрытие не формируется (рисунок 13).



Электролит №9 (таблица 1) с добавками (I = 0,1 А): (1) – Б1+Б2; (2) – Б1+Б2+Б3

Рисунок 13 – Диаграмма качества цинк-никелевых покрытий на тестовом катоде ячейки Хулла

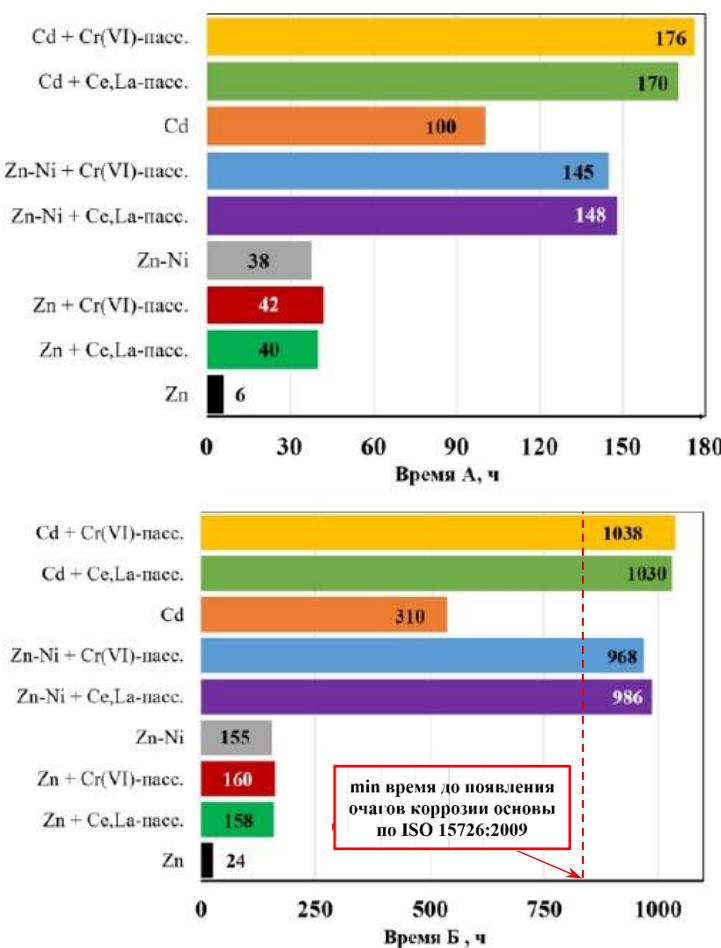
С учетом литературных сведений была подобрана добавка Б3, – соединение, содержащее полуметалл в непредельной степени окисления – введение которой в электролит (в количестве 0,08 г/л) позволило расширить рабочий диапазон плотностей тока в сторону низких значений – до 0,01 А/дм<sup>2</sup> (рисунок 14). Установлено, что добавка Б3 оказывает деполяризующее действие (примерно на 100 мВ) на процесс восстановления сплава (рисунок 11). По-видимому, добавка Б3, адсорбируясь преимущественно на тех участках поверхности, где минимальна адсорбция ингибитора-выравнивателя, т.е. на участках с минимальной локальной плотностью тока, облегчает на них осаждение сплава.

### **Пассивация разработанных цинк-никелевых покрытий**

Разработанные цинк-никелевые покрытия хорошо пассивируются в стандартных растворах хроматирования. Однако, с учетом актуальности замены высокотоксичных процессов хроматирования, была исследована возможность использования для пассивации цинк-никелевых покрытий церий- и/или лантансодержащих растворов, разработанных ранее на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии (РХТУ им. Д.И. Менделеева) для пассивации оцинкованных поверхностей. Формирующиеся в этих растворах на разработанном цинк-никелевом покрытии пассивирующие слои обладали недостаточно высокой защитной способностью. Модификация растворов в направлении изменения содержания в них РЗМ и соотношения содержания компонентов растворов, а также оптимизация стадий подготовки поверхности сплава перед пассивацией позволили формировать на цинк-никелевых покрытиях надежные пассивирующие покрытия

Обзорные РФЭ спектры церий- и/или лантансодержащих пассивирующих пленок на цинк-никелевом покрытии показали наличие в покрытиях кислорода, церия и цинка, а никель был обнаружен только в покрытиях, сформированных в церийсодержащих растворах, что, по-видимому, объясняется воздействием более сильного (по сравнению с пероксидом водорода) окислителя Ce (IV). Индивидуальные спектры церия цинка, никеля и кислорода показывают, что церий присутствует в покрытиях в виде оксидов, цинк в виде ZnO и Zn(OH)<sub>2</sub>, а никель - в виде NiO и Ni(OH)<sub>2</sub>. В составе лантансодержащих покрытий выявлены La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO и Zn(OH)<sub>2</sub>. Ce-, La-содержащее покрытие состоит из CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO и Zn(OH)<sub>2</sub>.

## Результаты коррозионных испытаний



А – время до появления продуктов коррозии Пк  
Б – время до появления продуктов коррозии основы

Рисунок 14 – Результаты коррозионных испытаний в КСТ (ASTM-B117)

стойкости и защитной способности сопоставимы с пассивированными кадмиевыми покрытиями (148 и 986 часов против 176 и 1038 часов соответственно). Кроме того, коррозионные испытания показали, что церий-лантан-содержащие покрытия на сплаве цинк-никель по защитным характеристикам не уступают хроматным слоям.

### Физико-механические свойства цинк-никелевых покрытий

Испытания показали, что микротвёрдость разработанных цинк-никелевых покрытий значительно выше микротвёрдости кадмиевого и цинкового покрытий ( $161 \text{ кгс}/\text{мм}^2$  против  $27 \text{ и } 60 \text{ кгс}/\text{мм}^2$  соответственно) и несколько ниже, чем у никелевого покрытия ( $196 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ ). Эти данные, в целом, коррелируют с результатами определения износостойкости покрытий. По износостойкости покрытия сплавом цинк-никель превосходят цинковые, никелевые и

Приведенные на рисунке 14 результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана показывают, что время до появления первых очагов белой и красной коррозии на *непассивированных* цинк-никелевых покрытиях, полученных в разработанном электролите, составляет 38 и 155 часов соответственно, что значительно выше, чем у цинкового покрытия (6 часов и 24 часа) и сопоставимо с пассивированным цинковым покрытием (40 и 158 часов соответственно), однако ниже, чем у кадмиевого покрытия (100 и 310 часов соответственно).

Цинк-никелевые покрытия, *пассивированные* как в растворах хроматирования, так и в растворах на основе РЗМ, по коррозионной

кадмиеевые покрытия.

**Четвертая глава** посвящена разработке технологического процесса электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного электролита.

### **Оптимизация состава электролита и режимных параметров**

Экспериментально определены рабочие диапазоны концентраций компонентов электролита, также рассчитаны составы концентратов для приготовления и корректировки рабочего раствора.

Определены технологические параметры процесса электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного электролита. Разработан и отработан режим корректировки электролита в процессе его эксплуатации.

Разработанная технология успешно протестирована на ООО «ПО «Металлист», АО «НИЦЭВТ», ООО ПК «НПП СЭМ.М», получены акты испытаний и рекомендации к внедрению в производство.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Разработан щелочной электролит для электроосаждения защитно-декоративных покрытий сплавом цинк-никель с содержанием никеля 12-14 % масс., содержащий (г/л):  $Zn^{2+}$  (в виде  $ZnO$ ) 9,0–13,0;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,9–1,25;  $NaOH$  115–135; ПАЗ 22–28; АС2 35–45; Б1 0,075–0,12; Б2 0,075–0,12 и Б3 0,06–0,1, позволяющий при катодной плотности тока  $i_k$  0,2–5,0 А/дм<sup>2</sup>,  $t$  20–27°C и механическом перемешивании получать равномерные по составу и толщине покрытия как на подвесках, так и при электроосаждении насыпью.

2. Разработан процесс бесхроматной пассивации электролитических цинк-никелевых покрытий, осажденных по разработанной технологии.

3. Установлено, что при введении в электролит для электроосаждения сплава цинк-никель аминоспирта АС2 парциальные скорости осаждения в сплав цинка снижаются в большей степени, чем скорости восстановления никеля, за счет чего возрастает содержание никеля в сплаве.

4. Установлено, что добавки Б1 и Б2 ингибируют процесс осаждения сплава примерно на 180-200 и 40-60 мВ соответственно, а при сочетании этих добавок поляризация процесса в рабочем диапазоне плотностей тока составляет 220-260 мВ. Показано деполяризующее действие (примерно на 100 мВ) добавки Б3 на процесс восстановления сплава.

5. Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что цинк-никелевые покрытия, полученные из разработанного электролита, пассивированные как в растворах хроматирования, так и в растворах на основе РЗМ, по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с пассивированными кадмиевыми покрытиями (148 и 986 часов против 176 и 1038 часов соответственно) и существенно превосходят пассивированные цинковые (42 и 160 часов).

6. Определены технологические параметры процесса электроосаждения сплава цинк-никель в разработанном растворе, разработаны корректирующие концентраты и отработан режим корректировки раствора.

7. Полученные результаты могут быть использованы на гальванических производствах в различных отраслях промышленности, а также для развития и совершенствования теории и практики электроосаждения металлов и сплавов.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

### Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Adudin I.A. A study of zinc–nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte / I.A. Adudin, N.S. Grigoryan, **M.A. Shelukhin** [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021. – Vol. 10, No. 2. – P. 580–591. – DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-2-6. (Scopus, Web of Science).

2. **Shelukhin M.A.** Removal of heavy metal ions from zinc-nickel electrodeposition process dragout tank wastewater / **M.A. Shelukhin**, M.A. Podshibnev, N.S. Grigoryan [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2025. – Vol. 14, No. 2. – P. 460-468. – DOI: 10.17675/2305-6894-2025-14-2. (Scopus, Web of Science).

### Публикации в рецензируемых изданиях:

1. **Шелухин М.А.** Электроосаждение сплава цинк-никель из щелочного аминосодержащего электролита / **М.А. Шелухин**, А.Р. Хохряков, М.А. Подшибнев [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. – 2025. – Т. 30, № 2. – С. 40-55. – DOI 10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-4. (ВАК).

### Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях:

1. **Шелухин М.А.** Исследование влияния концентрации лиганда в электролите на электроосаждение сплава цинк-никель / **М.А. Шелухин**, И.А. Адудин, К.А. Орлова [и др.] // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-катализитического

осаждения и защиты металлов и сплавов: Тезисы докладов II Международной конференции, памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова, Москва, 15 – 16 октября 2020 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2020. – С 112.

2. Адудин И.А. Исследование процесса электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного электролита / И.А. Адудин, К.А. Орлова, **М.А. Шелухин** [и др.] // Трансформация традиционных технологий электрохимической и химической обработки поверхности: Сборник материалов Научно-практической конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Москва, 28 октября 2020 года / Под редакцией Е.Г. Винокурова. – Москва: Общероссийская общественная организация «Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева». Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2020. – С. 84-87.

3. Адудин И.А. Исследование влияния концентрации аминосодержащего лиганда в щелочном электролите на состав покрытия сплавом цинк-никель / И.А. Адудин, К.А. Орлова, **М.А. Шелухин** [и др.] // Инновационные материалы и технологии-2021: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 19 – 21 января 2021 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – С. 171-173.

4. Адудин И.А. Исследование влияния концентрации компонентов раствора на состав гальванического покрытия сплавом цинк-никель / И.А. Адудин, К.А. Орлова, **М.А. Шелухин** [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 5 (240). – С. 12-13.

5. Адудин И.А. Исследование влияния соотношения компонентов аминосодержащего щелочного электролита на состав покрытия сплавом цинк-никель / И.А. Адудин, К.А. Орлова, **М.А. Шелухин** [и др.] // Современные электрохимические материалы и оборудование: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 18 – 20 мая 2021 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – С. 85-87.

6. Адудин И.А. Исследование влияния концентрации ионов никеля в щелочном электролите на состав покрытия сплавом цинк-никель / И.А. Адудин, К.А. Орлова, **М.А. Шелухин**, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян // «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», XII Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 13 – 17 сентября 2021 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2021. – 143 с. ISBN 978-5-905364-18-1. – С. 78.

7. Орлова К.А. Влияние природы аминосодержащего лиганда в щелочном электролите на состав цинк-никелевого сплава / К.А. Орлова, И.А. Адудин, **М.А. Шелухин** [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. Т. – 35, № 8 (243). – С. 126-128.
8. **Шелухин М.А.** Исследование влияния концентрации блескообразующей добавки в электролите на состав и катодный выход по току сплава / **М.А. Шелухин**, К.А. Орлова, М.А. Подшибнев, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, Д.А. Жирухин // «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», XIII Плесская Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 05 – 09 сентября 2022 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2022. – 125 с. ISBN 978-5-905364-19-8. – С. 57.
9. **Шелухин М.А.** Исследование влияния концентрации блескообразующей добавки в электролите на содержание никеля в покрытии / **М.А. Шелухин**, К.А. Орлова, М.А. Подшибнев, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян // «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», XIII Плесская Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 05 – 09 сентября 2022 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2022. – 125 с. ISBN 978-5-905364-19-8. – С. 58.
10. Орлова К.А. Влияние природы аминосодержащего лиганда в щелочном электролите на катодный выход по току и состав покрытия сплавом цинк-никель / К.А. Орлова, **М.А. Шелухин**, М.А. Подшибнев [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 10 (259). – С. 30-32.
11. Желудкова Е.А. Раствор для пассивации электролитического цинк-никелевого сплава / Е.А. Желудкова, Д.А. Ницук, **М.А. Шелухин**, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 6. – М.: «Буки Веди», 2024. – 364 с. – ISBN 978-5-00202-670-8 (т. 6). – С. 131.
12. **Шелухин М.А.** Защитные покрытия сплавом цинк-никель на стали / **М.А. Шелухин**, М.А. Подшибнев, Н.С. Григорян [и др.] // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-кatalитического осаждения и защиты металлов и сплавов: Тезисы докладов III Международной конференции памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова, Москва, 26 – 27 ноября 2024 года. – Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2024. – С. 51.