

**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/.

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 аминокинкатный 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 аминокинкатный электролит для электроосаждения сплава цинк-никель соединения, содержащего металлоид в неопредельной степени окисления (БЗ), 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 аминокинкатного 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 аминокинкатного 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-каталитического 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 Р-40Х (Electro Chemical Instruments) с термостатированной ($22\pm 2^\circ\text{C}$) 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 термостатированной ($22\pm 2^\circ\text{C}$) трехэлектродной электрохимической ячейкой. Рабочим электродом служил ртутно-плёночный электрод с рабочей поверхностью 20 мм².

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 PMT-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 аминокислосодержащих 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 аминокислосодержащие 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 лиганды (ПА3, ПА4 и ПА5), а также соотношения содержаний ионов металлов и лигандов и суммарное содержание ионов металлов в электролитах, в которых удастся 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 (pH~13-14)

Компоненты раствора	Концентрация, моль/л								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zn ²⁺	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
ОН ⁻	1,56-3,2	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,125
Ni ²⁺	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	
АС2									0,06-0,3
ΣMe ²⁺		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 ²⁺ /Zn ²⁺	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 ²⁺ /L	0,3-0,6	0,25-0,06	0,75-0,06	0,75-0,06	0,75-0,06				
Zn ²⁺ /L									0,5-1,5

*ПЭПА – полиэтиленполиамин; **ТЭА – триэтанолламин

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 ПА3 покрытия с требуемым содержанием никеля (12-14 %) осаждаются в диапазоне плотностей тока 2,0-5,0 А/дм², внешний вид которых, согласно классификации Хулла, можно охарактеризовать как глубоко матовые.

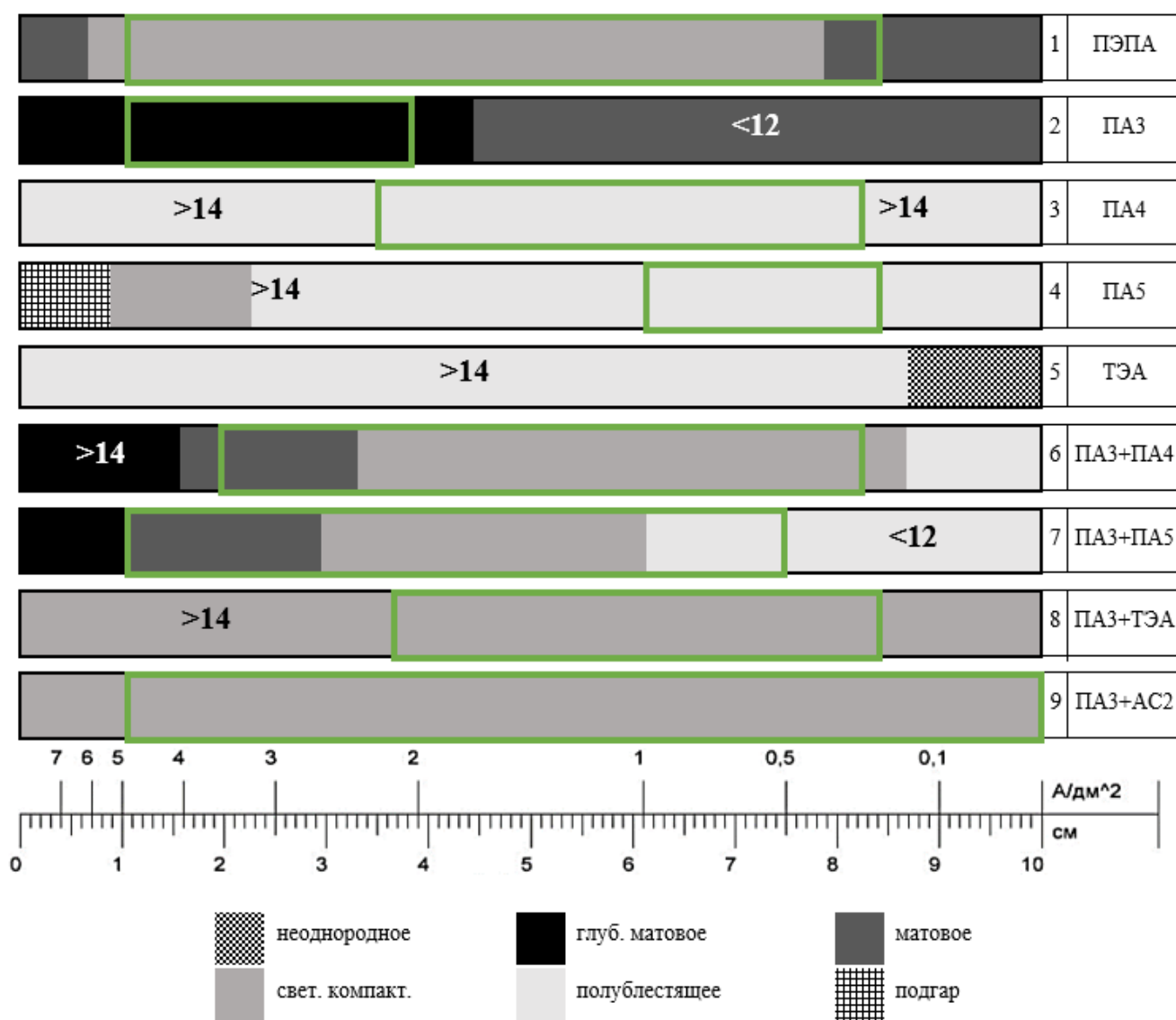


Рисунок 1. Диаграмма качества покрытий, осажденных из электролитов 1-9 (таблица 1) на тестовом катоде ячейки Хулла

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/дм², а внешний вид покрытий заметно улучшается. При использовании в качестве лиганда триэаноламина (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 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$.

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, цинкато-полиалкиленгликолевые).

Исследована зависимость состава сплава от мольного соотношения $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{AC2}]$ и $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 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/дм² 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 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{AC2}]$, равном 0,75-1,25. Видно, что в указанном интервале $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{AC2}]$ при катодных

плотностях тока 1 и 3 А/дм² 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.

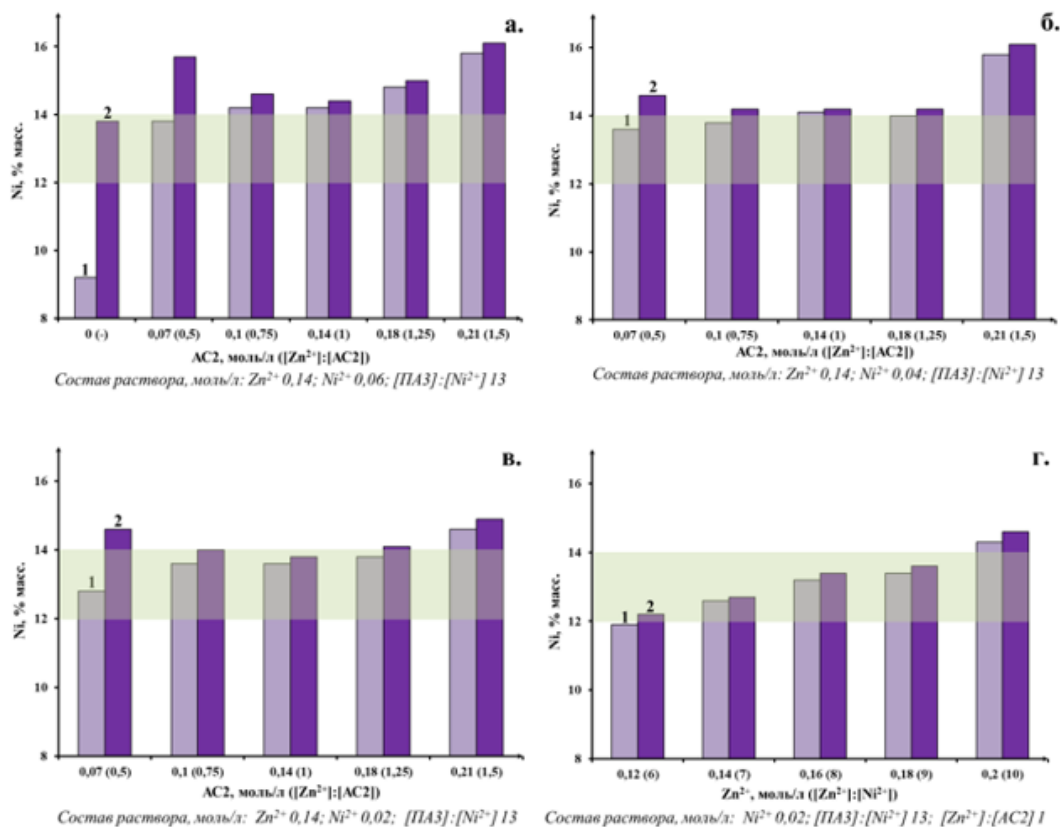


Рисунок 2 – Зависимость состава сплава от мольного соотношения компонентов электролита при различных плотностях тока

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/дм², 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.

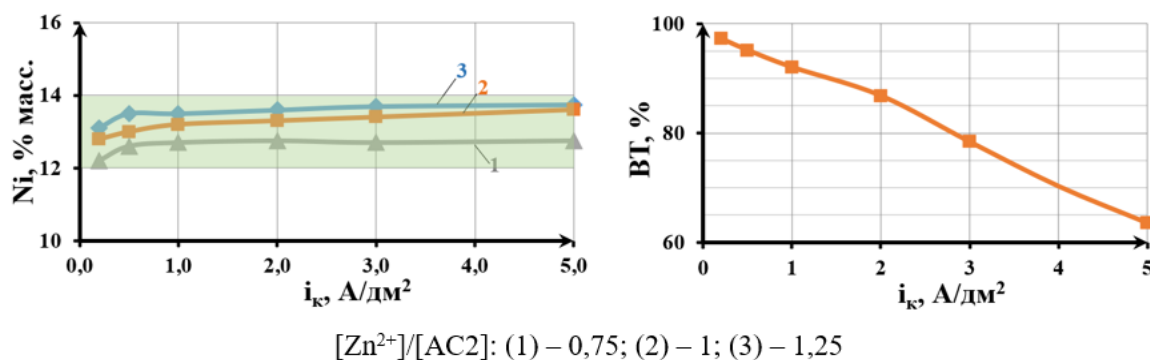


Рисунок 3 – Зависимость состава сплава и ВТ. от катодной плотности тока
(электролит №9, таблица 1)

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.

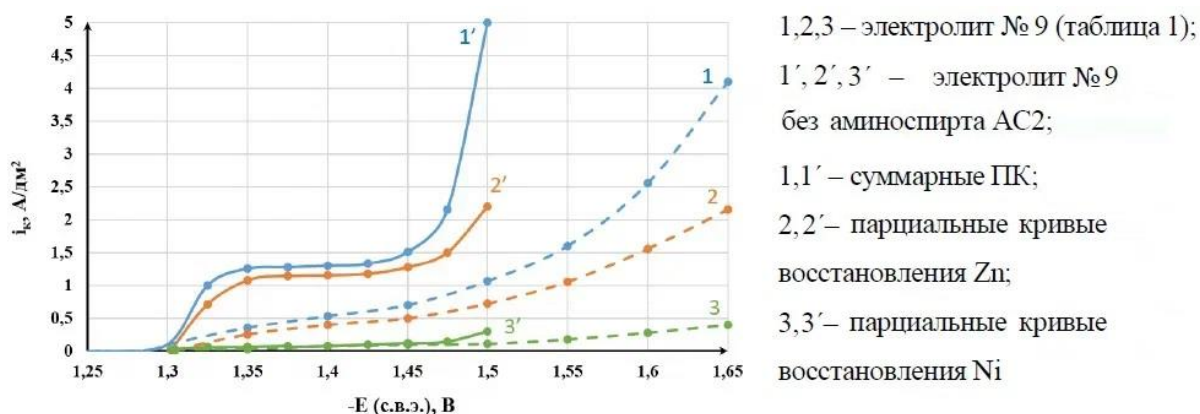


Рисунок 4 – Суммарные поляризационные кривые (1,1') процесса электроосаждения сплава цинк-никель и парциальные кривые восстановления цинка (2,2') и никеля (3,3') в сплав

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

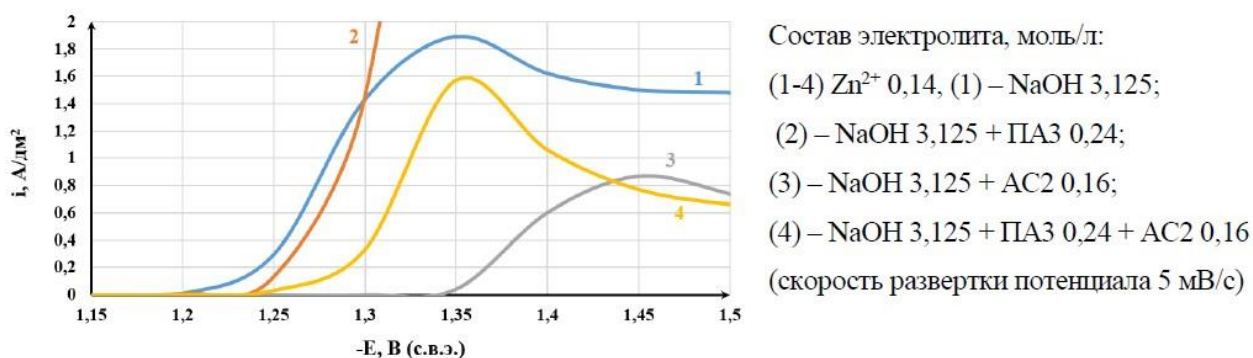


Рисунок 5 – Поляризационные кривые восстановления цинка на ртутно-пленочном электроде

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).

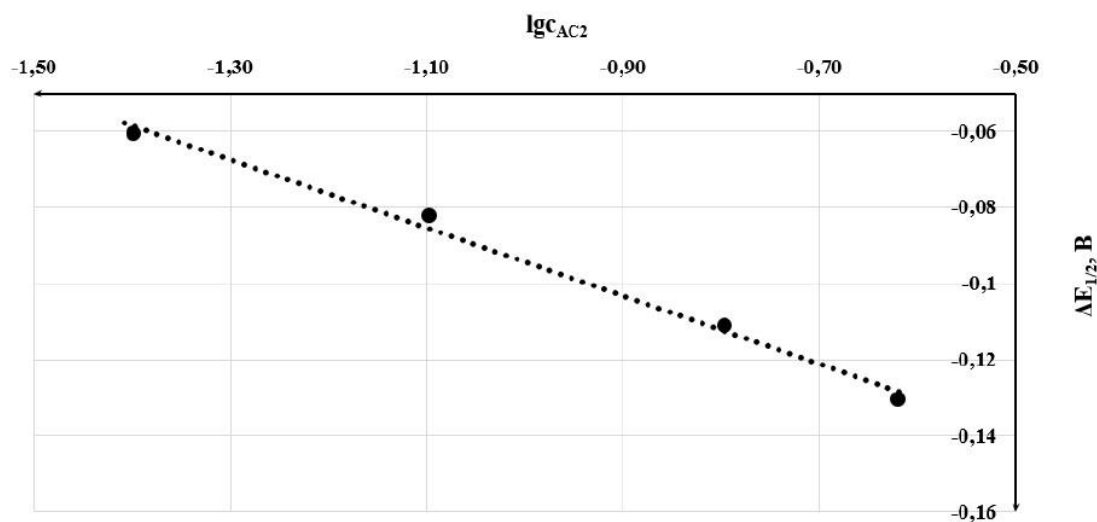
При введении в цинкатный электролит полиамина ПА3 потенциал начала восстановления цинка (рисунок 5, кривая 2) смещается незначительно, и на кривой не наблюдается предельного тока. Согласно литературным данным, в присутствии в электролите аминов механизм восстановления ионов водорода на различных металлах 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 аминспирта (АС2) наблюдается значительная поляризация процесса восстановления цинка (кривая 3), что, по-видимому, является следствием образования более устойчивого полилигандного (цинкатно-полиалкиленгликолевого) комплекса. Ингибирование процесса восстановления цинка вряд ли является следствием адсорбции на поверхности электрода аминсодержащих соединений, поскольку, как видно из вышеописанных парциальных кривых (рисунок 4), введение в раствор аминспирта существенно тормозит процесс восстановления цинка и практически не отражается на скорости восстановления никеля.

Добавление в раствор, содержащий АС2, полиамина ПА3 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 полувольты от логарифма концентрации АС2 в растворе (рисунок 6).



Состав электролита, моль/л: Zn^{2+} 0,14, NaOH 3,125, АС2 0,04-0,24

Рисунок 6 – Зависимость потенциала полувольты процесса восстановления цинка от логарифма концентрации АС2 в растворе

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

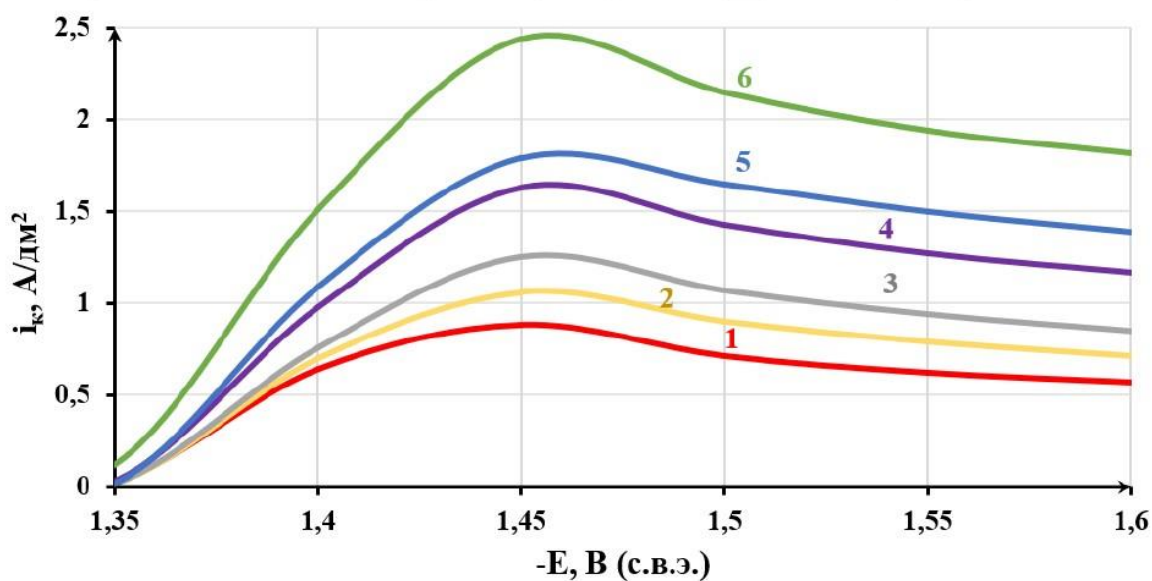
Полученные значения потенциалов полувольты для разных концентраций аминспирта в растворе ложатся на прямую, что позволяет рассчитать условную константу устойчивости смешанного комплекса цинка по известному в полярографии уравнению смещения потенциала полувольты:

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

в растворе, β_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 ~ 15-16). Следовательно, можно предположить, что торможение процесса восстановления цинка в присутствии аминспирта объясняется образованием более прочных комплексов.

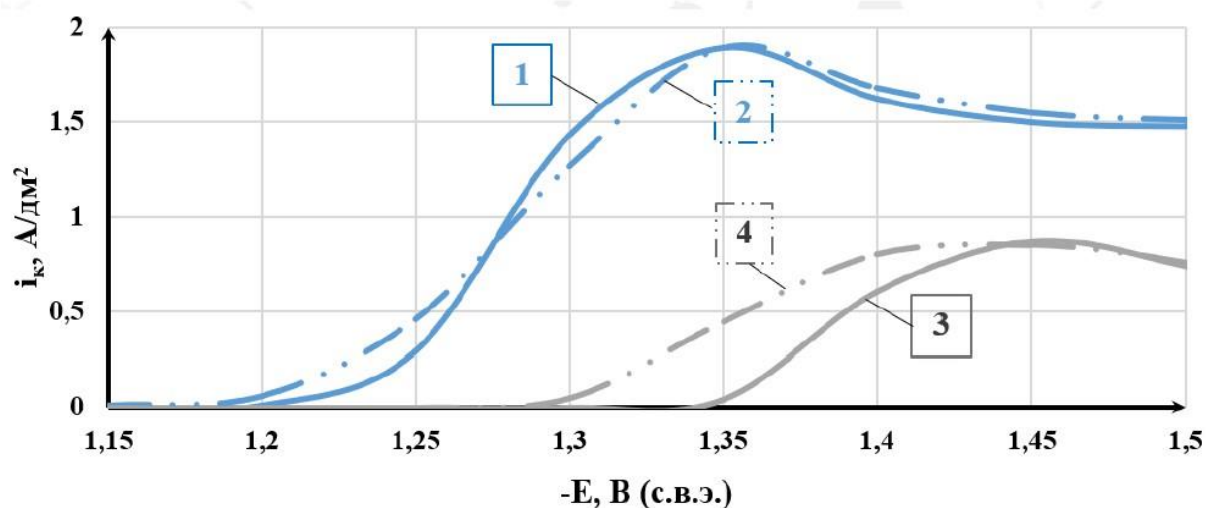


Состав электролита, моль/л: Zn^{2+} 0,14, NaOH 3, 125, AC2 0,16,
 скорость развертки потенциала, мВ/с: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 30; (5) – 60; (6) – 90

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 аминспирт 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 ингибирование процесса восстановления цинка не является следствием адсорбции на поверхности электрода аминоксодержащих соединений.

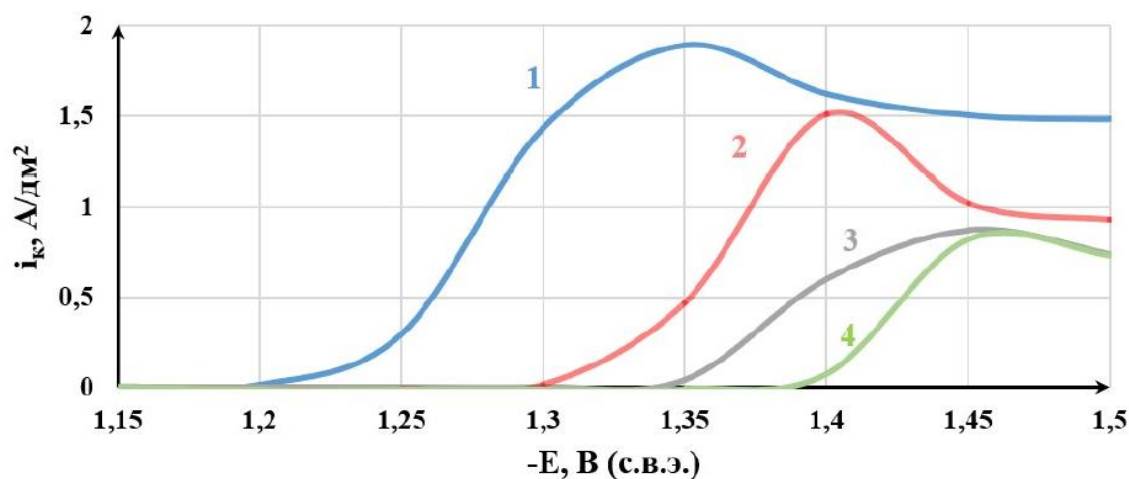
Следует отметить, что потенциал начала восстановления цинка, а также значения тока мало зависят от концентрации NaOH в растворе (рисунок 8), а потенциалы полуволны достаточно точно соответствуют потенциалам цинка в цинкатном комплексе (-1,2 В до -1,5 В). Введение как в разбавленный (кривая 3), так и в концентрированный (кривая 4) по щелочи раствор аминспирта AC2 существенно сдвигает потенциал начала восстановления в сторону отрицательных значений (в обоих случаях ~ 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)

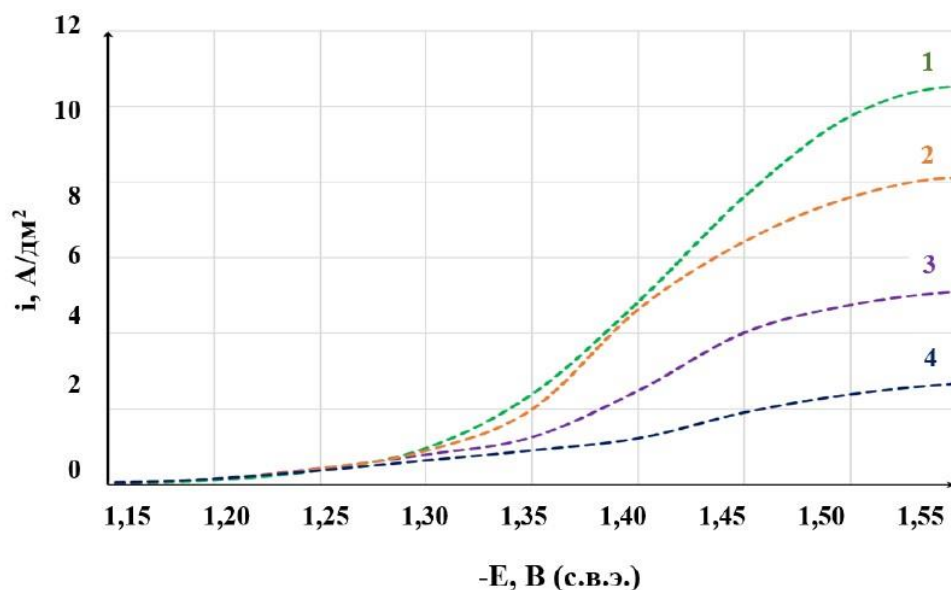
Рисунок 8 – Поляризационные кривые осаждения цинка на ртутно-пленочном электроде из растворов с различной концентрацией NaOH

С ростом концентрации аминспирта 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) $0,14 \text{ Zn}^{2+}$, $0,02 \text{ Ni}^{2+}$, $\text{NaOH } 3,125$, ПАЭ $0,24$, АС2 (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 АС2

Приведенные на рисунке 10 поляризационные кривые осаждения сплава показывают, что возрастание концентрации АС2 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 бóльшей концентрацией силовых линий электрического поля, т.е. на ближних к аноду участках поверхности катода, способствует выравниванию

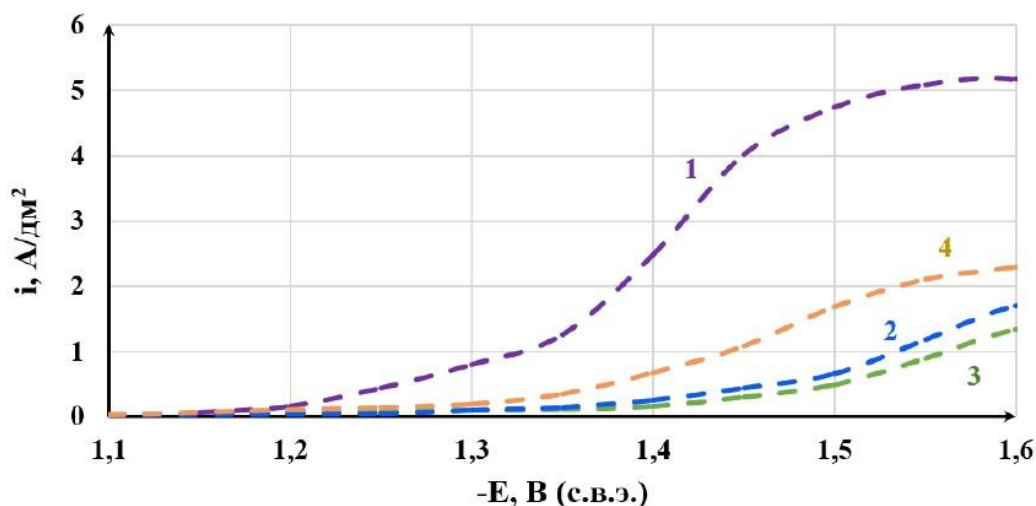
толщины покрытия на сложнопрофилированной поверхности.

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).

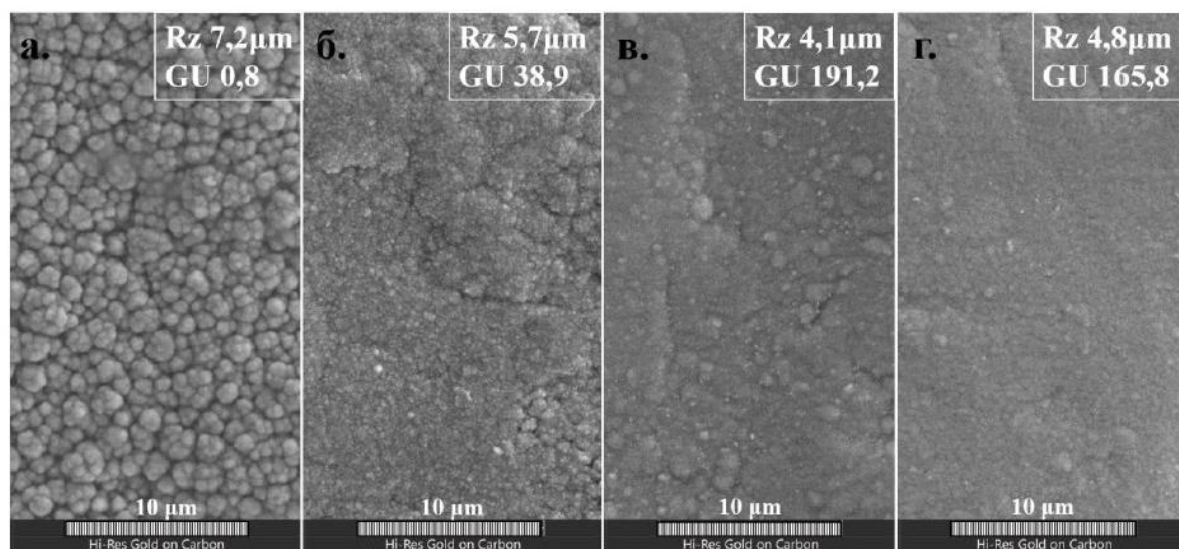


(1) – электролит №9 (таблица 1); (2) – 1+Б1; (3) – 2+Б2; (4) – 3+Б3

(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

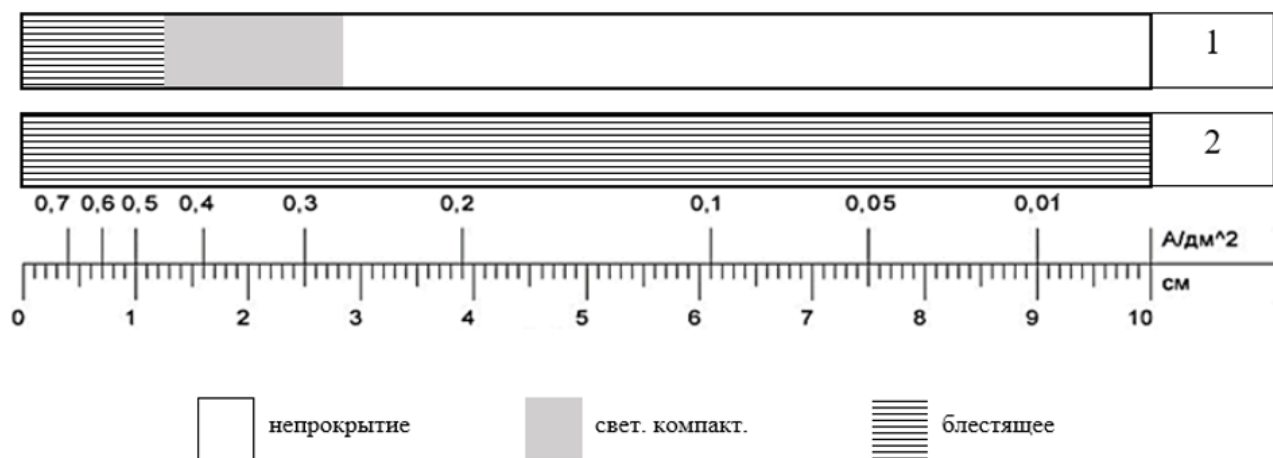
Приведенные на рисунке 12 СЭМ-изображения и параметры шероховатости поверхности свидетельствует об измельчении зерен кристаллитов осадка и сглаживании микрорельефа поверхности при добавлении в электролит добавки Б1 и, особенно, при сочетании в нём добавок Б1 и Б2. Это отразилось на внешнем виде покрытий – блеск покрытий, осаждающихся в диапазоне плотностей тока $0,5-5,0 \text{ А/дм}^2$, 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 $<0,3 \text{ А/дм}^2$ покрытие не формируется (рисунок 13).



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

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

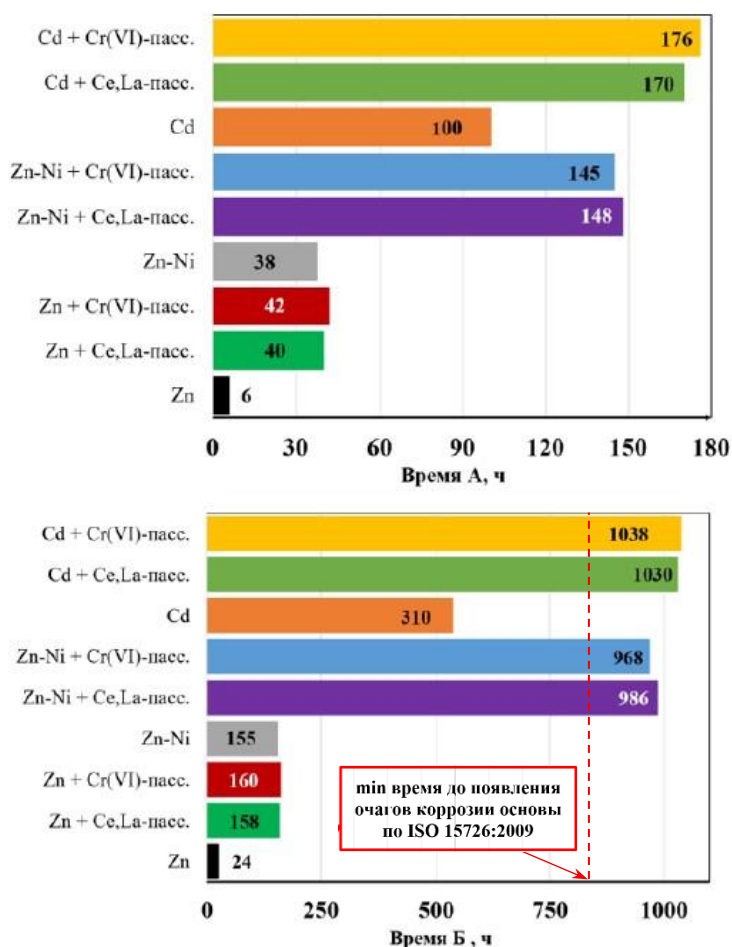
С учетом литературных сведений была подобрана добавка БЗ, – соединение, содержащее полуметалл в неопределенной степени окисления – введение которой в электролит (в количестве 0,08 г/л) позволило расширить рабочий диапазон плотностей тока в сторону низких значений – до 0,01 А/дм² (рисунок 14). Установлено, что добавка БЗ оказывает деполяризующее действие (примерно на 100 мВ) на процесс восстановления сплава (рисунок 11). По-видимому, добавка БЗ, 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 хромирования. Однако, с учетом актуальности замены высокотоксичных процессов хромирования, 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 Се (IV). Индивидуальные спектры церия цинка, никеля и кислорода показывают, что церий присутствует в покрытиях в виде оксидов, цинк в виде ZnO и Zn(OH)₂, а никель - в виде NiO и Ni(OH)₂. В составе лантансодержащих покрытий выявлены La₂O₃, ZnO и Zn(OH)₂. Се-, La-содержащее покрытие состоит из СеО₂, Се₂O₃, La₂O₃, ZnO и Zn(OH)₂.

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)

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

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 кгс/мм² против 27 и 60 кгс/мм² соответственно) и несколько ниже, чем у никелевого покрытия (196 кгс/мм²). Эти данные, в целом, коррелируют с результатами определения износостойкости покрытий. По износостойкости покрытия сплавом цинк-никель превосходят цинковые, никелевые и

кадмиевые 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; ПА3 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/дм², 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 аминспирта 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 аминоксодержащего 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-каталитического

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 аминоксодержащего 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 аминоксодержащего 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. Нишук, **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-каталитического 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.