

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

Григорян Неля Сетраковна

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	11
1.1 Теория электроосаждения сплавов.....	11
1.1.1 Термодинамика электроосаждения сплавов.....	11
1.1.2 Кинетика электроосаждения сплавов.....	13
1.1.3 Способы сближения потенциалов соосаждающихся металлов .....	14
1.2 Особенности электроосаждения сплава цинк-никель.....	17
1.3 Структура и фазовый состав цинк-никелевых покрытий .....	21
1.4 Коррозионное поведение цинк-никелевых покрытий.....	23
1.5 Факторы, влияющие на состав и свойства цинк-никелевых покрытий .....	25
Влияние температуры .....	26
Влияние катодной плотности тока .....	27
Влияние токового режима .....	28
Влияние перемешивания .....	30
1.6 Электролиты для осаждения цинк-никелевых покрытий.....	30
1.6.1 Кислые электролиты (рН 1,5...5,5) .....	30
1.6.2 Слабокислые, нейтральные электролиты (рН 6...7) .....	32
1.6.3 Щелочные электролиты (рН > 12,5).....	33
1.7 Пассивация цинк-никелевых покрытий.....	38
1.8 Физико-механические свойства цинк-никелевых покрытий.....	40
1.9 Очистка сточных вод гальванических производств, применяющих процесс осаждения сплавов цинк-никель.....	40
Выводы из аналитического обзора литературы .....	41
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	44
2.1 Приготовление растворов.....	44
2.1.1 Приготовление раствора для электроосаждения сплава цинк-никель .....	44
2.1.2 Приготовление раствора пассивации .....	44
2.2 Подготовка поверхности образцов.....	45

2.3 Измерение pH раствора .....	46
2.4 Тестирование электролитов в угловой ячейке Хулла .....	46
2.5 Определение элементного состава покрытия .....	47
2.6 Определение катодного выхода по току сплава .....	47
2.7 Исследование состава партий полиэтиленполиамин .....	48
2.8 Поляризационные исследования .....	49
2.8.1 Суммарные поляризационные кривые осаждения сплава цинк-никель и парциальные кривые восстановления цинка и никеля в сплав .....	49
2.8.2 Поляризационные кривые осаждения цинка, никеля и сплава цинк-никель на ртутно-плёночном электроде .....	49
2.9 Исследование морфологии поверхности покрытий .....	50
2.10 Определение шероховатости поверхности покрытий .....	50
2.11 Определение блеска покрытий .....	51
2.12 Аналитическое определение концентрации компонентов электролита .....	52
2.12.1 Определение концентрации металлов .....	52
2.12.2 Определение концентрации гидроксида натрия .....	52
2.12.3 Определение концентрации карбоната натрия .....	53
2.13 Изучение состава пассивирующих покрытий с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии .....	53
2.14 Определение толщины пассивирующих покрытий .....	54
2.15 Ускоренные коррозионные испытания покрытий .....	55
2.15.1 Испытания в камере соляного тумана .....	55
2.15.2 Испытания соляными каплями .....	57
2.15.3 Электрохимические исследования (диаграммы коррозии) .....	58
2.16 Измерение микротвёрдости покрытий .....	59
2.17 Определение износостойкости покрытий .....	59
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	61
3.1 Исследование процесса электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель ..	61
3.1.1 Состав базового электролита и параметры процесса .....	61

3.1.2 Исследование растворов на основе полиэтиленполиамина.....	61
3.1.3 Исследование растворов на основе полиаминов и аминоспиртов.....	73
3.1.3.1 Электролит на основе полиамина ПА3 .....	73
3.1.3.2 Электролит на основе полиамина ПА4 .....	75
3.1.3.3 Электролит на основе полиамина ПА5 .....	82
3.1.3.4 Электролиты с двумя анионсодержащими лигандами (ПА3 + ПА4) или (ПА3+ПА5).....	91
3.1.3.5 Электролит на основе триэтианоламина (ТЭА).....	101
3.1.3.6 Электролит с двумя аминсодержащими лигандами (ПА3+ТЭА) .....	104
3.1.3.7 Электролит с двумя аминсодержащими лигандами (ПА3+АС2) .....	107
3.1.4 Исследование закономерностей процесса осаждения сплава цинк-никель из аминцинкатного электролита (на основе ПА3+АС2).....	113
3.1.4.1 Результаты поляризационных исследований .....	113
3.1.4.2 Разработка блескообразующей композиции .....	123
3.1.4.3 Пассивация разработанных цинк-никелевых покрытий .....	133
3.1.4.4 Результаты коррозионных испытаний .....	136
3.1.4.5 Физико-механические свойства цинк-никелевых покрытий.....	140
ГЛАВА 4. Разработка технологического процесса электроосаждения цинк-никелевых покрытий из амин-цинкатного электролита (на основе ПА3+АС2)	142
4.1 Исследование влияния параметров процесса электроосаждения на состав и свойства покрытий .....	142
4.1.1 Исследование зависимости выхода по току сплава от катодной плотности тока.....	142
4.1.2. Исследование влияния температуры электролита на состав сплава .....	143
4.1.3. Разработка режима корректировка электролита.....	144
4.1.4 Оптимизация состава электролита и режимных параметров технологического процесса .....	147
4.1.5 Очистка сточных вод .....	148
4.1.5.1 Зависимость содержания ионов цинка и никеля в промывной воде от pH .....	149

4.1.5.2 Осаждение ионов цинка обработкой растворами неорганических сульфидов.....	150
4.1.5.3 Извлечение ионов никеля из раствора с помощью органического сульфида из класса тиокарбаматов.....	151
4.1.5.4 Технологическая схема очистки сточной воды от цинка и никеля .....	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	154
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	156
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	175

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 [1, 2]. 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 [3, 4].

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 [5].

Многочисленные простые кислые электролиты для осаждения цинк-никелевых покрытий не нашли практического применения из-за сильной зависимости состава сплава от катодной плотности тока [6]. 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 [7-9].

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 толщины 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 аминоцинкатного 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 аминоцинкатного 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-й 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, четырех глав, 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.

## Глава 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Теория электроосаждения сплавов

Термодинамический и кинетический подходы к изучению процессов электроосаждения металлов из растворов электролитов позволили установить фундаментальные закономерности соосаждения металлов [9].

#### 1.1.1 Термодинамика электроосаждения сплавов

При известном химическом составе раствора, расчеты электрохимического равновесия могут быть использованы для определения концентрации свободных ионов металла  $M^{z+}$  и, следовательно, равновесного потенциала  $E_P$  реакции  $M^{z+} + ze \rightarrow M^0$ , который задается уравнением Нернста [10]:

$$E_P(M) = E_{M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{M^{z+}} \quad (1)$$

Электроосаждение металла из такого раствора возможно при отклонении электродного потенциала от его равновесного значения. Другими словами, когда движущей силой осаждения покрытия является перенапряжение:

$$\eta = E_i + E_P(M) \quad (2)$$

Следует отметить, что электроосаждение металла может происходить только при отрицательном перенапряжении, в обратном случае металл в растворе будет окисляться. Однако в большинстве случаев металл  $M$  восстанавливается из  $M^{z+}$  на основе из материала, отличного от  $M$ , и равновесие для этой системы не может быть строго определено.

Определение окислительно-восстановительного потенциала в случае осаждения сплавов или соединений несколько сложнее. Два вида металлов присутствуют как в электролите, так и на электроде. В таких системах из четырёх участвующих активностей:  $a_{A^{z+}}$ ,  $a_{B^{w+}}$  в растворе и  $a_{A_{\text{спл}}}$ ,  $a_{B_{\text{спл}}}$  на электроде, только три являются независимыми. Для общего состава сплава и общего соотношения концентраций ионов металлов условия равновесия могут быть выполнены не

полностью, и состав сплава/концентрация ионов будут изменяться в ответ на селективное растворение или осаждение для установления равновесия.

Поскольку активности А и В в сплаве отличны от единицы, уравнения Нернста для двух равновесий  $A^{z+} + ze \rightarrow A_{\text{спл}}$  и  $B^{w+} + we \rightarrow B_{\text{спл}}$  модифицируются следующим образом:

$$E_P(A) = E_{A^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\ln a_{A^{z+}}}{a_{A_{\text{спл}}}} \quad (3)$$

$$E_P(B) = E_{B^{w+}}^0 + \frac{RT}{wF} \cdot \frac{\ln a_{B^{w+}}}{a_{B_{\text{спл}}}} \quad (4)$$

При этом эти два равновесных потенциала должны быть одинаковыми. С учетом влияния перенапряжения равенство потенциалов разряда металлов можно представить следующим образом:

$$E_{P_{\text{спл}}} = E_{A^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\ln a_{A^{z+}}}{a_{A_{\text{спл}}}} - \eta_A = E_{B^{w+}}^0 + \frac{RT}{wF} \cdot \frac{\ln a_{B^{w+}}}{a_{B_{\text{спл}}}} - \eta_B, \quad (5)$$

Однако, если бинарная система А-В образует устойчивый твердый раствор или химическое соединение, то происходит неизбежное изменение величины свободной энергии рассматриваемых компонентов, т.е. энергии Гиббса  $\Delta G$ . Отсюда следует, что равновесный потенциал каждого из металлов будет сдвигаться в положительную сторону прямо пропорционально изменению парциальной молярной энергии Гиббса отдельного металла при совместном осаждении [11]:

$$\Delta E_{\text{спл}} = \frac{\Delta G}{nF}, \quad (6)$$

где  $\Delta E_{\text{спл}}$  – изменение равновесного потенциала за счет образования сплава;  $\Delta G$  – величина изменения парциальной молярной энергии Гиббса компонента при электроосаждении сплава.

С учетом описанных выше поправок можно выразить условие совместного осаждения следующим образом:

$$E_{A^{z+}}^0 + \Delta E_A + \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\ln a_{A^{z+}}}{a_{A_{\text{спл}}}} - \eta_A = E_{B^{w+}}^0 + \Delta E_B + \frac{RT}{wF} \cdot \frac{\ln a_{B^{w+}}}{a_{B_{\text{спл}}}} - \eta_B \quad (7)$$

Однако данное равенство имеет лишь концептуальный характер и не применимо для расчетов, поскольку на электроосаждение помимо термодинамических факторов влияет ряд других условий.

### 1.1.2 Кинетика электроосаждения сплавов

Восстановление ионов металлов происходит посредством переноса электронов между ионами и электродом. Связь между плотностью тока и перенапряжением определяется уравнением Тафеля [11-12]:

$$\eta = a + b \cdot \lg i, \quad (8)$$

где  $\eta$  – перенапряжение, а и  $b$  – константы, зависящие от природы системы.

Однако данное уравнение строго справедливо лишь для одноэлектронного переноса и, следовательно, непосредственно применимо только к восстановлению одновалентных свободных ионов. Восстановление других ионов металла происходит по отдельному многостадийному механизму, включающему ряд электрохимических и химических стадий.

Часто одна стадия протекает значительно медленнее остальных, и она определяет общую кинетику процесса. Если предположить, что на электроде протекает только электрохимическая реакция восстановления металла, и предположить, что задана плотность тока  $i$ , то скорость роста металлической плёнки определяется по формуле:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{Mi}{zF}, \quad (9)$$

где  $dm/dt$  – масса, осаждённая на единицу площади за единицу времени,  $M$  – атомная масса, а  $z$  – степень окисления элемента.

В случае осаждения бинарного сплава А-В, предполагая, что известен парциальный ток восстановления каждого элемента, скорость роста определяется по формуле:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M_A i_A}{z} + \frac{M_B i_B}{z}, \quad (10)$$

где  $M_A$ ,  $M_B$  – атомная масса А и В,  $i_A$ ,  $i_B$  – парциальные токи восстановления двух компонентов,  $z$  и  $w$  – соответствующие степени окисления. Эти уравнения следует скорректировать в случае протекания дополнительных побочных реакций (например, выделения водорода).

### 1.1.3 Способы сближения потенциалов соосаждающихся металлов

Для получения покрытий электролитическими металлическими сплавами необходимо учитывать разницу потенциалов разряда соосаждаемых металлов. Известно, что совместное осаждение металлов возможно, если потенциалы их разряда близки, и существует несколько способов сближения этих потенциалов [13].

Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода зависит от концентрации ионов металла, откуда следует, что увеличение концентрации ионов металла может сделать потенциал более положительным, а уменьшение – более отрицательным. Тем не менее, сравнение сдвигов, вызванных изменением концентраций катионов в электролите, с разностью стандартных потенциалов металлов показывает, что изменение концентрации катионов оказывает значительно меньшее влияние на сдвиг потенциалов, нежели природа самих металлов.

Сближения потенциалов можно также достичь за счет выделения более электроположительного компонента (А) на предельном диффузионном токе (рисунок 1.1) [13].

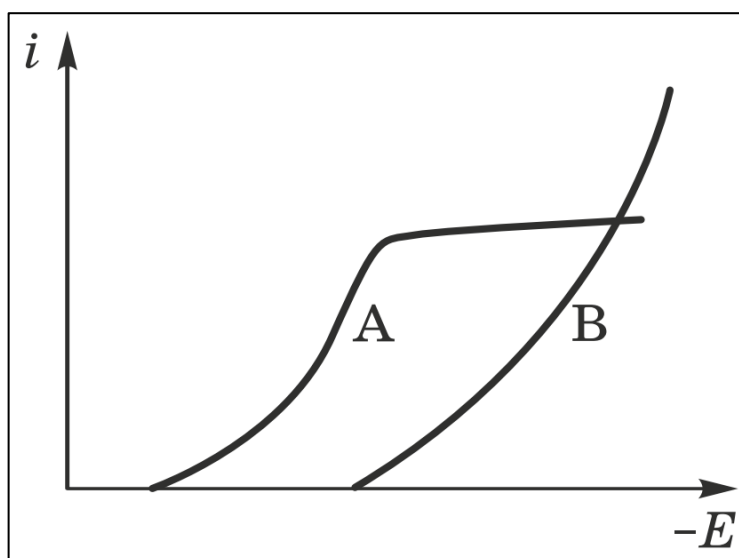


Рисунок 1.1 – Характерный вид индивидуальных поляризационных кривых восстановления компонентов сплава при восстановлении компонента А на предельном токе [13]

Необходимый для выделения компонента потенциал достигается путем обеднения прикатодного слоя раствора по ионам более благородного компонента А. То есть, за счет концентрационной поляризации и увеличения перенапряжения переноса заряда А.

На практике применение этого метода возможно лишь при условии, что компонент с более электроположительным потенциалом содержится в осаждающемся сплаве в очень небольшом количестве (1–2 %). В противном случае часто формируются дендриты и губчатые осадки. Однако добавление в этом случае поверхностно-активных веществ в электролит может способствовать образованию компактного осадка.

Для сближения потенциалов металлов, значительно отличающихся стандартными значениями, можно использовать поверхностно-активные вещества, которые увеличивают перенапряжение разряда более электроположительного компонента в большей степени, чем электроотрицательного, что способствует их совместному осаждению (рисунок 1.2) [13].

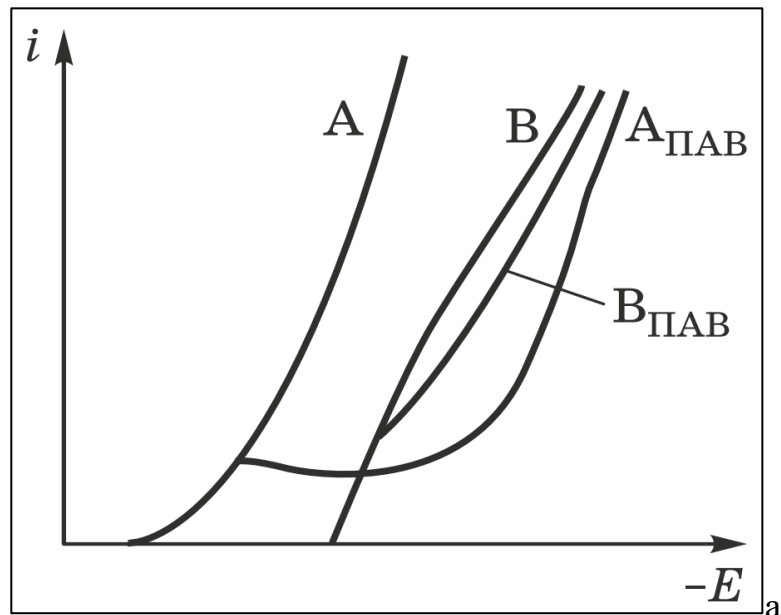


Рисунок 1.2 – Характерный вид парциальных поляризационных кривых восстановления компонентов сплава в присутствии и в отсутствие ПАВ в электролите [13]

Однако наиболее эффективным методом сближения потенциалов является использование различных лигандов, которые образуют прочные координационные соединения с электроположительным металлом (или *более* прочные по сравнению

с электроотрицательным металлом), концентрация свободных ионов металла резко падает, что ведет и к сдвигу потенциала (рисунок 1.3).

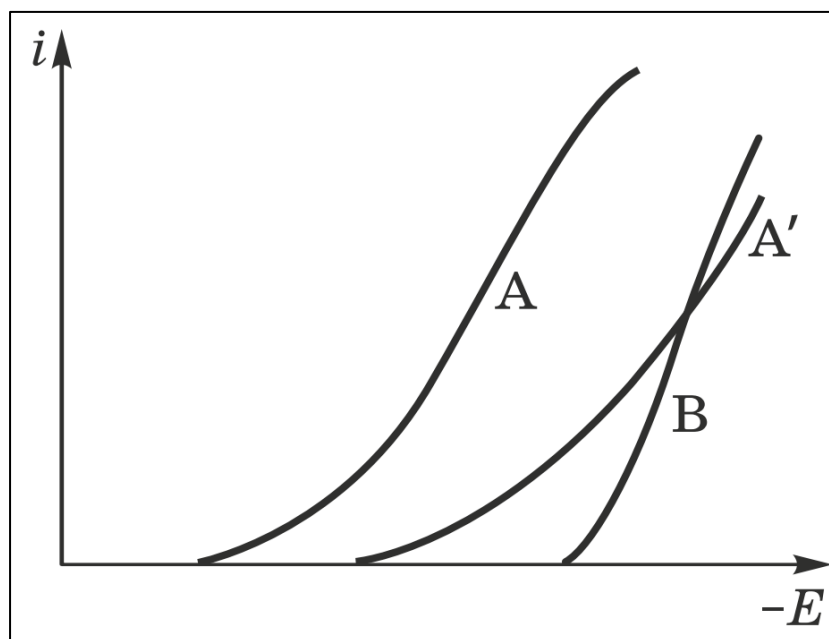


Рисунок 1.3 – Характерный вид парциальных поляризационных кривых восстановления компонентов сплава при восстановлении компонента А из простого (А) и комплексного соединения (А') [13]

Кроме того, при электроосаждении сплавов следует учитывать, что изменение рН и температуры также оказывает непосредственное влияние на значение потенциалов разряда соосаждающихся металлов. Изменение рН обуславливается значениями концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов, часто участвующих в электродных реакциях, что ведет к сдвигу потенциалов. Изменение температуры может влиять на скорость реакций и положение равновесия полуреакций, тем самым влияя на электродный потенциал.

Изменение свободной энергии сплавообразования также влияет на равновесные потенциалы металлов. Однако, поскольку данные по изменению свободной энергии ограничены, количественная оценка влияния этого фактора затруднена. Взаимодействие металлов, приводящее к образованию химических соединений или фаз твердого раствора, способствует смещению потенциалов. Стоит при этом отметить, что в случае эвтектических сплавов такого смещения не наблюдается.



В этой связи следует отметить существование некоторых особых случаев электроосаждения сплавов:

- Предпотенциальное осаждение (“underpotential deposition”) – электролитическое соосаждение, реализующееся при потенциале положительнее равновесного.
- Индуцированное осаждение – характеризуется осаждением сплавов с металлом, который не удалось выделить в чистом виде.
- Аномальное осаждение – тип электроосаждения, при котором происходит преимущественное осаждение в сплав менее благородного металла, то есть металла с более отрицательным значением электродного потенциала.

Таким образом, на практике сближение потенциалов чаще всего обусловлено несколькими факторами. Данный факт затрудняет изучение механизмов электроосаждения сплавов, делая каждую систему частностью. Ввиду этого комбинацию методов сближения потенциалов для каждой системы выбирают индивидуально.

## 1.2 Особенности электроосаждения сплава цинк-никель

Электрохимическое осаждение сплавов цинка и никеля является предметом изучения уже более ста лет. Классическая термодинамика, основанная на стандартных потенциалах Нернста, предсказывает, что никель ( $E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.25 \text{ В}$ ) должен осаждаться легче и в большем количестве, чем цинк ( $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ В}$ ). Однако большинство исследователей отмечают «аномальное осаждение» этого и других сплавов цинка с металлами группы железа, заключающееся в преимущественном осаждении в сплав менее благородного металла – цинка по сравнению с более благородным никелем, железом или кобальтом.

Понятие «аномальное осаждение» впервые было введено А. Бреннером в 1963 году [14]. Он обнаружил, что в электролитах с равным содержанием ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  формирующиеся покрытия содержат значительно больше цинка, чем никеля. Был сделан вывод о том, что для получения покрытия с оптимальным составом необходимо использовать электролит, содержащий больше ионов никеля,

чем цинка. Со временем многочисленные исследования подтвердили «аномальность» процесса электроосаждения сплава Zn-Ni и предложили различные объяснения данного явления [15, 16].

Так, авторы исследований [17-19] предполагают, что значимые особенности электроосаждения связаны с кинетическими характеристиками восстановления рассматриваемых металлов и разницей в плотностях тока обмена. При этом подавление восстановления никеля сопровождается локальным ускорением катодного процесса для цинка.

В работе [20] причину «аномального осаждения» в сульфатно-хлоридном электролите связывают с защелачиванием в области рабочих потенциалов (около -1.0...-1.4 В) прикатодного слоя электролита в процессе электроосаждения металлов. Например, при концентрации цинка 0,006-0,03 моль/л в растворе ВТ сплава составляет 25-35%, при этом рНs в приэлектродном слое – 7,2-7,6. При повышении концентрации цинка катодный выход по току сплава увеличивается до 87-95 %, а значение рНs остаётся без изменений. Это приводит к образованию на поверхности адсорбционных слоев гидроксидов цинка ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) или основных солей, которые избирательно тормозят диффузию и разряд ионов никеля.

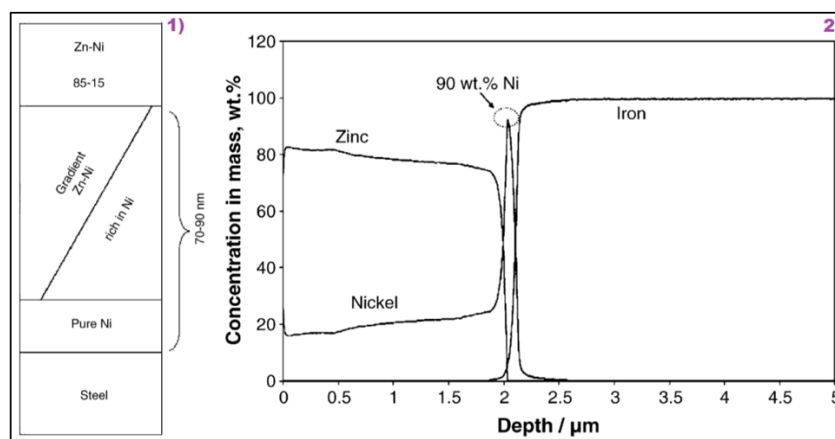
Другие считают, что причиной аномальности является предварительное образование на поверхности катода не пассивирующих пленок, а метастабильных интерметаллических соединений типа  $[\text{ZnNi}]$ , которые избирательно изменяют перенапряжение разряда ионов цинка и никеля [21].

Процесс формирования пассивирующих пленок протекает постепенно, из чего следует, что состав сплава меняется в тонких слоях. Результаты спектроскопии подтверждают эту теорию – количество никеля в первых слоях покрытия существенно больше, чем цинка, а при последующем увеличении толщины покрытия содержание никеля снижается [20, 37].

По мнению авторов [22] количество никеля в сплаве возрастает до тех пор, пока не образуется энергетически выгодный интерметаллид  $\text{Ni}_x\text{Zn}_y$ , состав и структура которого определяется режимом осаждения и составом раствора.

Оптимальному содержанию никеля в сплаве. (12-14 %), как отмечается в работе [23], соответствует гамма фаза – интерметаллид состава  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ .

Айши Эль Хаджами и коллеги [24] исследовали электроосаждение в щелочных электролитах и также подтвердили факт преимущественного осаждения никеля в первых слоях покрытия на стальной подложке. Они считают, что причиной этого является формирование в щелочных электролитах никелевого межфазного слоя нанометровой толщины, ингибирующего восстановление ионов цинка. Далее следует промежуточный слой с градиентом содержания никеля до некоторого соотношения  $\text{Zn}_x/\text{Ni}_y$ . Толщина двух этих слоев суммарно составляет порядка 70–90 нм (рисунок 1.4).



- 1) – схематическое изображение формирующихся на стали слоев;  
 2) – концентрационный профиль, полученный оптико-эмиссионной спектроскопией тлеющего разряда (HJY GD Profiler, Франция)

Рисунок 1.4 – Результаты исследования состава цинк-никелевого покрытия, полученного в щелочном электролите при катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> [24]

Результаты исследования [25] также показывают, что осаждению сплава цинк-никель на стальную основу в кислых электролитах при низких плотностях тока предшествует образование слоя богатого никелем.

Исследования [26, 27] показывают, что микропрофиль катодной поверхности также играет важную роль в распределении компонентов покрытия. Цинк преимущественно осаждается на микровыступах – на более доступных в диффузионном отношении участках поверхности. При небольшой концентрации в

электролите ионов цинка осаждается равномерное покрытие, хотя на микровыступах содержание цинка больше, чем в микроуглублениях [20].

В работе Накано [28] было исследовано электроосаждение сплавов Zn–Ni при плотности тока 1–5 А/дм<sup>2</sup> в цинкатном растворе в отсутствие перемешивания, содержащем триэтаноламин, который образует стабильный комплекс с ионами Ni<sup>2+</sup> при температуре 308 К. При низкой плотности тока наблюдалось нормальное совместное осаждение в сплав Zn и Ni, при котором на катоде электрохимически более благородный никель осаждался преимущественно, а при высокой плотности тока — аномальное совместное осаждение, при котором преимущественно на катоде осаждался менее благородный цинк. Осаждение никеля и выделение водорода были значительно подавлены в области аномального совместного осаждения при более высоких плотностях тока, что свидетельствует, по мнению авторов, о формировании ингибитора осаждения, который образуется из ионов Zn<sup>2+</sup> в прикатодном слое. Напротив, в области нормального совместного осаждения при более низких плотностях тока осаждение Zn с более низким потенциалом, по-видимому, происходило вместе с Ni.

В обзорной статье Лотфи [29] отмечается, что соосаждение цинка с никелем часто происходит по аномальному типу, но механизм соосаждения зависит от состава электролита и параметров процесса.

В работе [30] показано, что в сульфатном электролите при высокой плотности тока цинк восстанавливается на диффузионном контроле, что способствует аномальному соосаждению.

Согласно другой точке зрения главной причиной аномального соосаждения цинка с никелем является высокая энергия активации разряда ионов никеля в присутствии цинка. Ионы Ni<sup>2+</sup> имеют более плотную гидратную оболочку, чем Zn<sup>2+</sup>, и для их десольватации и внедрения в кристаллическую решетку требуется больше энергии [31]. Авторы отмечают, что, как правило, с ростом катодной плотности тока содержание никеля в сплаве снижается. Это, по их мнению, подтверждает кинетическую природу аномалии — при высоких скоростях осаждения «медленный» никель не успевает разряжаться.

Авторы [32, 37] считают, что аномальность соосаждения цинка и никеля связана с переполаризацией реакции выделения водорода: при таких отрицательных потенциалах (-1,2...-1,4 В) происходит интенсивное выделение водорода, восстанавливающийся цинк может катализировать эту реакцию, что, по мнению авторов, еще больше смещает катодный потенциал в область, благоприятную для разряда именно цинка.

Таким образом, согласно литературным данным, электроосаждение сплавов цинка с металлами группы железа, в т.ч. сплава цинк-никель, протекает по достаточно сложному механизму, который определяется кинетикой и условиями массопереноса. В зависимости от состава электролита и параметров процесса соосаждение этих металлов может протекать как по нормальному, так и по аномальному механизму.

### 1.3 Структура и фазовый состав цинк-никелевых покрытий

Фазовый состав цинк-никелевых покрытий связан с их элементным составом, по мере увеличения содержания никеля в покрытии в нём происходят структурно-фазовые изменения [17,33-35]. Так, в покрытиях с содержанием никеля до 2 % определяется фаза кристаллического цинка [36]. Покрытия с содержанием никеля 2-5 % включают две фазы: кристаллический цинк и  $\delta$ -фазу – интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ , имеющую гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку, причем доля  $\delta$ -фазы растет с увеличением содержания никеля. При содержании никеля в сплаве 12-14 масс. % формируется  $\gamma$ -фаза – интерметаллид  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ , имеющий сложную кубическую решетку. Эта фаза обеспечивает наилучшие коррозионные характеристики цинк-никелевого покрытия на стальной подложке, т.е. оптимальные защитную способность и коррозионную стойкость покрытий. Доля  $\gamma$ -фазы также растет с увеличением содержания никеля в покрытии. При достижении содержания никеля в сплаве 51,6 % формируются  $\gamma$ -фаза и кристаллический никель. При этом доля никеля возрастает, а доля  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  уменьшается. Далее, при еще более высоком содержании в покрытии никеля (более 76,4 %) образуется твердый раствор цинка в никеле,  $\alpha$ -фаза, имеющая гранецентрированную кубическую (ГЦК)

решетку. Фазовые структуры:  $\gamma$ -фаза,  $\alpha$ -фаза и Ni в  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$  по данным [37] характеризуются повышенной коррозионной стойкостью.

Авторы [37] также отмечают, что фазы сплава Zn-Ni, которые были определены с помощью рентгеновской дифракции, изменяются в зависимости от концентрации никеля в электролите. Рисунок 1.5 (а и б) показывает, что увеличение концентрации ионов никеля приводит к увеличению в покрытии доли  $\gamma$ -фазы и уменьшению доли  $\delta$ -фазы.

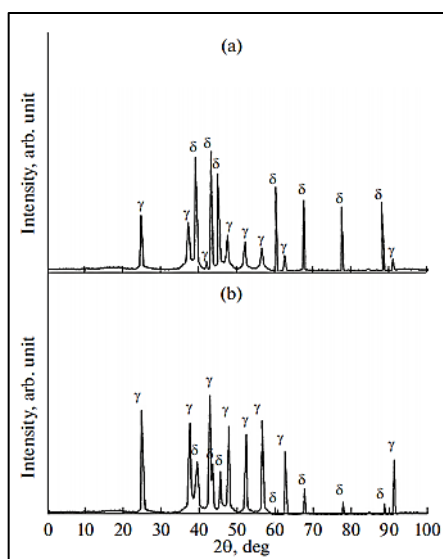


Рисунок 1.5 – Зависимость фазового состава сплава Zn-Ni от концентрации никеля в электролите: 0,1 М (а); 0,5 М (б)

Были исследованы изменения элементного состава в зависимости от толщины покрытия, полученного в хлоридном электролите, и обнаружено, что содержание никеля максимально в прилегающих к основе слоях, а затем постепенно снижается по мере роста толщины покрытия. Фотографии поверхности покрытий сплавом цинк-никель с различным содержанием никеля представлены на рисунке 1.6 [37].

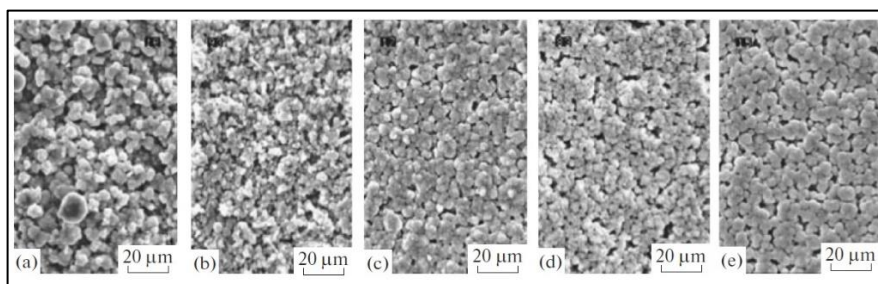


Рисунок 1.6 – Фотографии поверхности покрытия сплавом цинк-никель с различным содержанием никеля, % (а) 6,49, (б) 10,09, (с) 12,25, (д) 95,13 и (е) 15,08

Видно, что при увеличении содержания никеля структура покрытий становится более мелкозернистой и однородной [38].

#### **1.4 Коррозионное поведение цинк-никелевых покрытий**

Коррозионное поведение Zn-Ni покрытий критически зависит от содержания никеля в покрытии. Для наибольшей эффективности защиты от коррозии содержание никеля в покрытии должно быть таким, чтобы сохранялся электрохимический характер защиты стальной основы, т.е. потенциал покрытия должен оставаться более отрицательным, чем потенциал стали. При этом количество более электроположительного металла должно быть достаточным для того, чтобы обеспечить коррозионную стойкость сплава.

Оптимальное содержание никеля в покрытии уточнялось по мере накопления знаний и опыта в области электроосаждения цинк-никелевого сплава. Поначалу считалось, что максимальные коррозионная стойкость и защитная способность покрытия по отношению к стальной основе достигаются при содержании никеля в покрытии до 12-16 %, а при более высоком содержании – утрачивается электрохимический механизм защиты и снижается защитная способность покрытия по отношению к стали [19, 39]. Последующие исследования показали, что, с учетом неравномерности распределения тока по поверхности сложнопрофилированных изделий, а также зависимости состава сплава от плотности тока, надежная защита стальных изделий обеспечивается при содержании никеля в покрытии в диапазоне 12-14 % [8, 40-43].

Представленные на рисунке 1.7 результаты коррозионных испытаний также подтверждают, что наибольшей коррозионной стойкостью обладают покрытия сплавом цинк-никель при содержании в нём 12-14 % Ni [44].

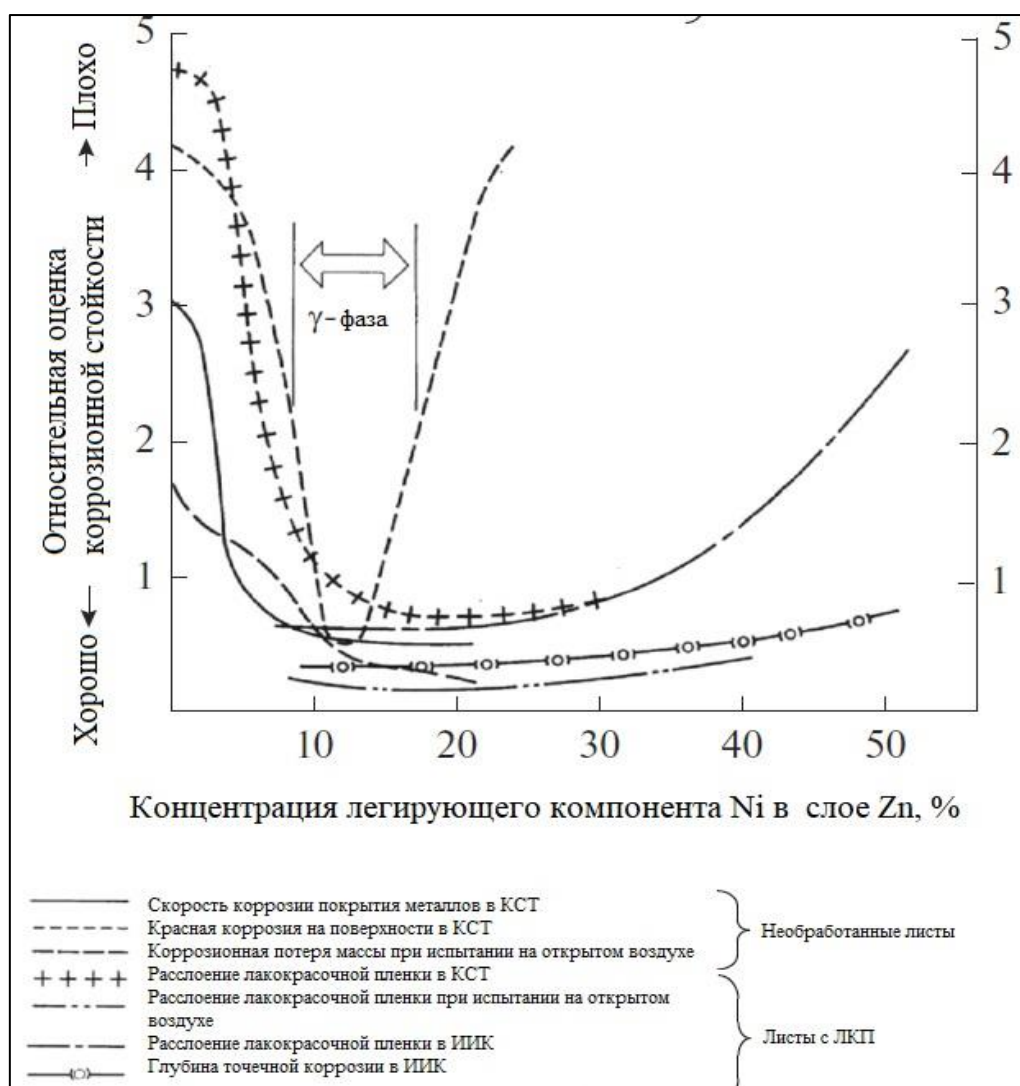


Рисунок 1.7 – Результаты коррозионных испытаний (в камере соляного тумана (КСТ), на открытом воздухе и на имитацию коррозии (ИИК)) стального листа с цинк-никелевым покрытием [44]

Пик коррозионной стойкости и защитной способности цинк-никелевого сплава при содержании в нём 12-14 % Ni исследователи объясняют тем, что покрытие такого состава представлено в основном  $\gamma$ -фазой, которая химически инертна и образует плотный, непроницаемый барьер для агрессивных ионов ( $\text{Cl}^-$ ). Потенциал достаточно отрицателен, чтобы обеспечивать катодную защиту стали (как цинк), но не настолько, чтобы вызывать чрезмерно быструю коррозию покрытия. Кроме того, монофазная структура сплава исключает образование гальванических пар между разными фазами, что снижает скорость коррозии. [45-46].



Эффективность таких противокоррозионных покрытий по отношению к стали неоднократно подтверждена результатами испытаний в камере солевого тумана (ASTM B117) [18, 46-49].

Цинк-никелевые покрытия сохраняют высокие защитные свойства при температурах, превышающих 90 °С, что обуславливает возможность их применения в условиях повышенных термических нагрузок, реализующихся, например, в подкапотном пространстве автомобилей (до 100–160 °С).

Европейским союзом в 2011 году была принята директива [51], регламентирующая запрет на применение кадмия в компонентах и конструкциях электротехнического и электронного оборудования. Аналогичное ограничение, вступившее в силу на территории Российской Федерации с 1 марта 2018 года, запрещает использование кадмия в изделиях электротехнической и радиоэлектронной промышленности [52]. Указанные ограничения обуславливают растущую актуальность альтернативных кадмию покрытий для современных производств, ориентированных на реализацию принципов экологической безопасности и устойчивого развития [24, 53]. Экологически безопасной альтернативой высокотоксичным кадмиевым покрытиям могут являться покрытия сплавом цинк-никель.

Высокая эффективность защиты стали от коррозии цинк-никелевыми покрытиями обуславливает их широкую востребованность в высокотехнологичных отраслях промышленности, в частности, в авиационной, аэрокосмической, автомобильной и др. [42, 52-57].

### **1.5 Факторы, влияющие на состав и свойства цинк-никелевых покрытий**

Состав и свойства цинк-никелевого покрытия, такие как толщина, морфология поверхности, твердость и коррозионная стойкость, зависят от нескольких ключевых факторов. К таким факторам относятся состав и pH электролита, температура и катодная плотность тока, токовый режим нанесения покрытия (импульсный и постоянный), продолжительность электролиза и перемешивание [58-66].

### *Влияние температуры*

Температура электролита оказывает значительное влияние на химический состав, морфологию и внешний вид покрытий сплавом цинк-никель [67]. Исследования показали, что изменение температуры приводит к существенным изменениям в содержании никеля в сплаве, структуре покрытия и его морфологии. При более низких температурах и высокой концентрации ионов цинка в растворе формируются покрытия чёрного цвета, в то время как блестящие покрытия осаждаются при более высоких температурах и более высокой концентрации ионов никеля в электролите [68].

Из данных, представленных на рис. 1.8, видно, что содержание никеля в покрытии возрастает примерно на 5 масс. % с увеличением температуры с 20 до 60 °С. Это объясняется снижением катодной поляризации процесса восстановления никеля и увеличением кинетических параметров, связанных с температурой.

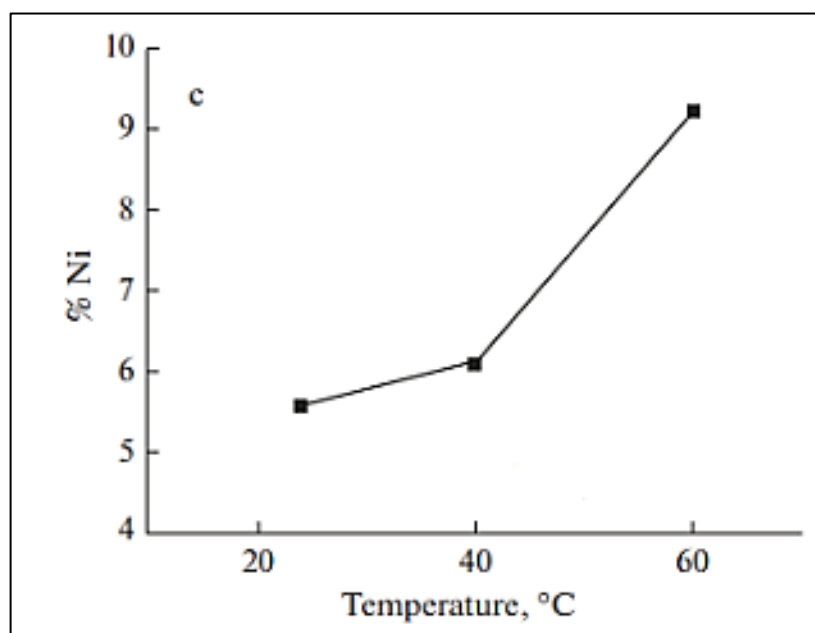


Рисунок 1.8 – Зависимость содержания никеля в покрытии от температуры [68]

Электронномикроскопические исследования структуры покрытия позволили авторам установить, что при высоких температурах на поверхности покрытий образуются поры размером 2-5 мкм, что, по мнению авторов, связано с интенсификацией процесса выделения водорода.

### *Влияние катодной плотности тока*

Исследования [68, 69] показывают, что существует пропорциональная зависимость катодной плотности тока и содержания никеля в цинк-никелевом покрытии.

На рисунке 1.9 представлена зависимость содержания никеля и цинка в сплаве от катодной плотности тока в сульфатном электролите [69]. С помощью атомно-абсорбционной спектроскопии авторы установили, что с повышением катодной плотности тока с 10 до 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  содержание никеля в покрытии увеличивается с 7 до 19 % масс.

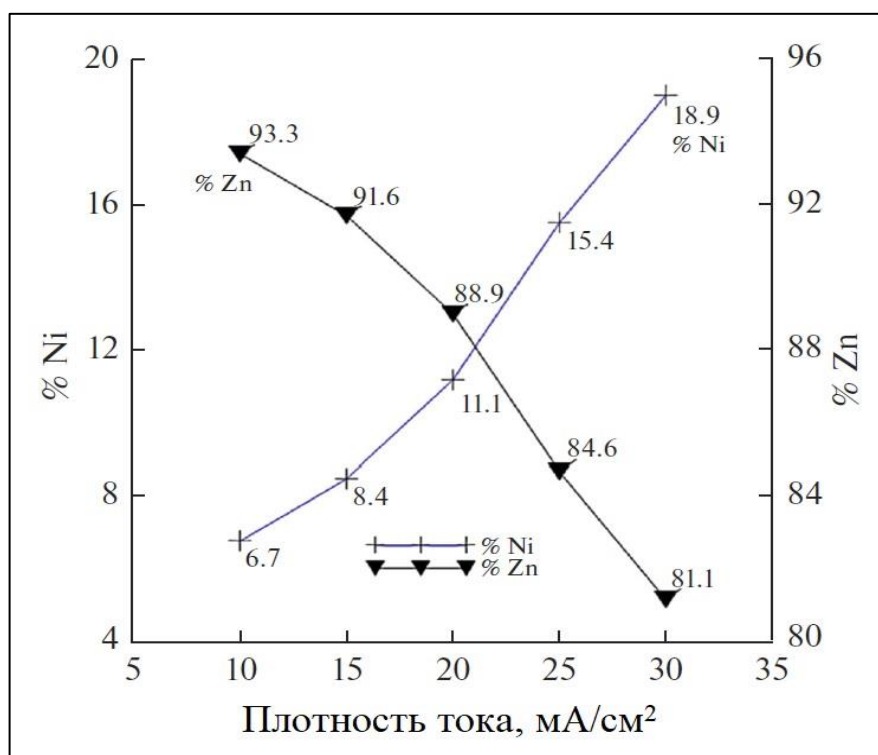
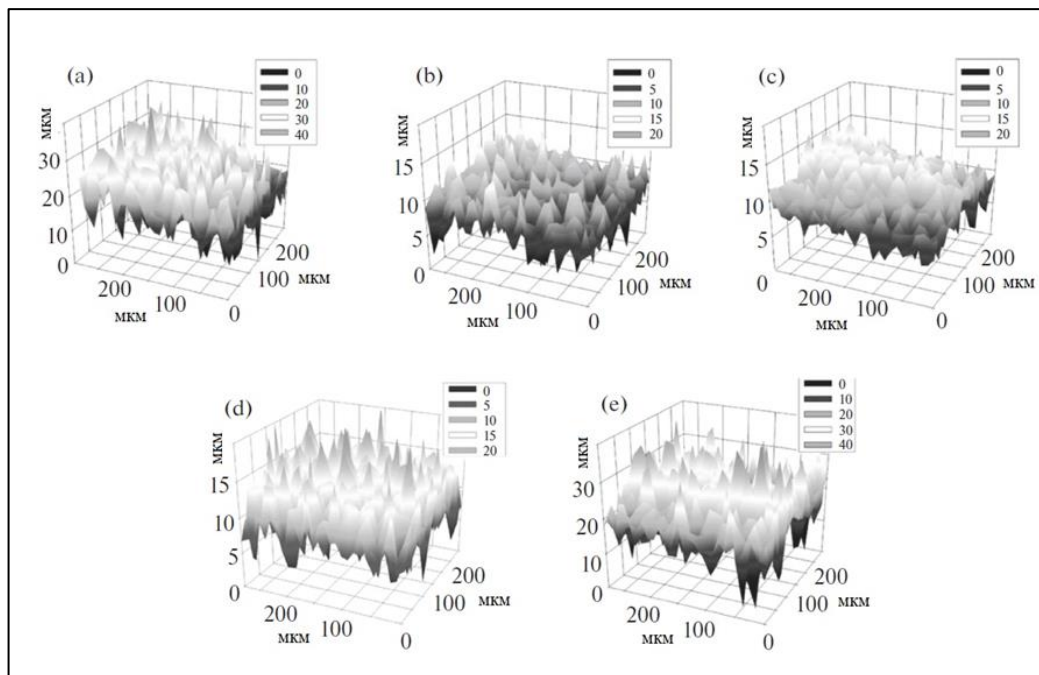


Рисунок 1.9 – Зависимость концентрации никеля и цинка в сплаве от катодной плотности тока [69]

Отмечается, что повышение плотности тока негативно сказывается на твердости получаемого покрытия, так как обильное выделение водорода в результате осаждения увеличивает рН прикатодного слоя, что ведет к включению гидроксида цинка в покрытие.

При увеличении катодной плотности тока осаждения до 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  коррозионная стойкость покрытия улучшается [69].

Увеличение плотности тока также оказывает существенное влияние на морфологию получаемых покрытий. Средний размер зерна уменьшается с увеличением катодной плотности тока, вследствие чего увеличиваются плотность дислокаций и микродеформаций. Влияние плотности тока на топографию осажденных в щелочном электролите покрытий представлено на рисунке 1.10 [70].



(a) 20, (b) 30, (c) 40, (d) 50 и (e) 60  $\text{mA}/\text{cm}^2$

Рисунок 1.10 – Топографические изображения, полученные с использованием зонда Кельвина, для покрытий, осажденных при плотностях тока [70]

В диапазоне катодных плотностей тока от 20 до 80  $\text{mA}/\text{cm}^2$  внешний вид покрытий изменяется от полублестящих до матовых. Авторы [71] отмечают, что цинк-никелевые покрытия характеризуются высокими адгезионными характеристиками, за исключением покрытий, осажденных при аномально высоких значениях плотности тока.

### *Влияние токового режима*

Хотя электроосаждение цинк-никелевых сплавов исследовано в большом количестве работ, импульсному электроосаждению этих сплавов уделяется небольшое внимание [72].

Имеются сведения о том, что электроосаждение в импульсном режиме тока, по сравнению с электроосаждением сплава при постоянном токе, может улучшать такие свойства покрытия, как пористость, пластичность, твердость и шероховатость поверхности. Постоянно предпринимаются попытки найти параметры импульсного электроосаждения, приводящие к формированию покрытия сплавом цинк-никель с наилучшими коррозионными свойствами. При импульсном режиме электроосаждения возможно изменять три параметра: плотность импульсного тока ( $i_p$ ), продолжительность импульса ( $T_{on}$ ) и продолжительность паузы ( $T_{off}$ ) [73, 74], а такой параметр, как плотность тока, изменение которого возможно при электроосаждении постоянным током, в этом режиме остаётся постоянным. По мнению [73], при электроосаждении в импульсном режиме можно получать покрытия с такой структурой, какую невозможно получить электроосаждением постоянным током.

### *Влияние pH*

Влияние pH на состав и свойства проявляется в кислых и слабокислых электролитах.

В работе [68] был исследован бесцианидный сульфатный электролит, значение pH которого изменялось от 2 до 5 единиц pH. В диапазоне значений pH 2-2,5 на стальной пластине, покрытой цинк-никелевым сплавом в угловой ячейке Хулла, в интервале высоких плотностей тока наблюдалась область подгара, а в интервале низких плотностей тока – область непокрытия. Оптимальным для получения равномерных полублестящих покрытий является значение pH раствора  $\sim 3$ . В диапазоне значений pH раствора  $\geq 4$  осаждается чёрный порошкообразный цинк-никелевый осадок. Авторы [75] отмечают, что содержание никеля в покрытии не изменяется с изменением pH электролита.

Наряду с этим, Кудрявцев Н.Т. установил, что с увеличением величины pH в хлоридном электролите возрастает содержание никеля в сплаве, при этом влияние pH на выход по току незначительно. Такой же эффект наблюдается в аммиакатных электролитах: с повышением величины pH раствора с 5 до 10 содержание никеля в

покрытии увеличивается. Однако в хлоридносульфатном электролите наблюдается иная закономерность, при увеличении значения pH с 2 до 5 содержание никеля в покрытии снижается с 28 до 14 % масс. [76].

В целом можно отметить, что в процессе электроосаждения в кислых электролитах (pH 3-4) наблюдается обильное выделение водорода, ведущее к получению рыхлых, хрупких покрытий с высокими внутренними напряжениями.

### *Влияние перемешивания*

Перемешивание используют в процессе электроосаждения цинк-никелевых покрытий, чтобы поддерживать постоянное значение концентрации участников электрохимической реакции у электродов и свести к минимуму концентрационную поляризацию [24, 27]. Влияния перемешивания на внешний вид покрытия авторами не установлено.

## **1.6 Электролиты для осаждения цинк-никелевых покрытий**

### **1.6.1 Кислые электролиты (pH 1,5...5,5)**

*Сульфатные, хлоридные и сульфатно-хлоридные электролиты.* Типичный состав *сульфатного* электролита приведен в работе [29] (моль/л):  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,2;  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,5;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,4;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,16;  $t$  30 °C;  $i_k$  1 А/дм<sup>2</sup>; pH 2,5. В качестве катодов использовались стержни из низкоуглеродистой стали. С увеличением концентрации серной кислоты в электролите потенциал электроосаждения сплава Zn-Ni смещается в положительную область, а содержание никеля в покрытии возрастает. В указанном электролите формируются покрытия с содержанием никеля 5-27 Ni масс. %. В электролите с концентрацией ионов никеля 0,5 моль/л и серной кислоты 0,01 моль/л при продолжительном осаждении формируются покрытия с мелкозернистой структурой, и это способствует повышению коррозионной стойкости.

Авторы [77] для электроосаждения сплава Zn-Ni использовали *хлоридный* электролит следующего состава (моль/л):  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,1;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,05; KCl 2,5;

$\text{H}_3\text{BO}_3$  0,32;  $t$  25 °C. Авторами установлено, что при увеличении содержания никеля в покрытии размер зерна сплава уменьшается и формируются покрытия с нанокристаллической структурой. Отмечается, что введение в указанный электролит добавок (ванилина и гексамина) способствует равномерности расположения в покрытии кристаллов и приводит к формированию мелкозернистых блестящих покрытий, при этом содержание никеля в сплаве составляет 4 масс. %. Кроме того, авторы отмечают, что эти добавки способствуют повышению коррозионной стойкости осаждённых цинк-никелевых покрытий.

В ряде работ [20, 78] исследован *сульфатно-хлоридный* электролит, в состав которого входят соли металлов:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (50-100 г/л),  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (50-150 г/л),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (30-100 г/л), для увеличения проводимости соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{MgSO}_4$  (20-80 г/л) и в качестве буферирующей добавки ( $\text{pH} \sim 4-6$ ) – борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 20-40 г/л), которая, предотвращая образование основных солей и гидроксидов на катоде, способствует формированию качественных, плотных осадков. Часто содержат небольшие количества органических кислот (например, лимонной, уксусной, аминуксусной) для предотвращения гидролиза ионов никеля и повышения стабильности электролита. Отмечается, что без блескообразователей осаждаются относительно крупнозернистые покрытия.

*Ацетатный* электролит, описанный в работе [79] содержит (г/л):  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  105,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$  65,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{NH}_4$  60, KCl 60, N-Ацетилглицин 5, Желатин 5;  $t$   $30 \pm 3$  °C;  $\text{pH}$  4,8. Электроосаждение сплавов Zn-Ni проводилось в широком диапазоне катодных плотностей тока. Установлено, что с ростом катодной плотности тока (от 1 до 5 А/дм<sup>2</sup>) содержание никеля в покрытии уменьшается с 15 до 12 масс. %. Матовые покрытия с низкой степенью блеска осаждаются на поверхности стали в области низких катодных плотностей тока, с увеличением плотности тока формируются покрытия сплавом цинк-никель с высокой степенью блеска. Однако, отмечается, что при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> на поверхности сплава образуется порошкообразный белый налет, по-видимому, гидроксида цинка. С учетом этого для осаждения блестящих покрытий выбрана

рабочая катодная плотность тока, равная 3 А/дм<sup>2</sup> [80]. С повышением температуры от 20 до 60 °С содержание никеля в покрытии увеличивается с 12,3 до 14,4 масс. %. Приведенные в работе [81] СЭМ-изображения покрытий, полученных в этом электролите, показывают, что плотность тока оказывает существенное влияние на структуру сплава: при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> осаждаются неоднородные покрытия с некоторыми пустотами, а при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> формируются гладкие блестящие однородные покрытия, средний размер зерна которых составляет ~26 нм.

### 1.6.2 Слабокислые, нейтральные электролиты (рН 6...7)

*Аммонийный электролит.* Описанный в [82] аммонийный электролит содержит (г/л): ZnO 15, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 90, NH<sub>4</sub>Cl 230-250, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20 и позволяет при t 40 °С; i<sub>к</sub> 0,5-2 А/дм<sup>2</sup>; рН 6,8-7,0 осаждать цинк-никелевые покрытия, содержащие от 15 до 25 масс. % никеля. Катодный выход по току сплава в нём составляет 93-96 %. В процессе осаждения за счёт защелачивания прикатодного слоя в электролите образуются труднорастворимые соединения никеля и цинка. В результате этого происходит формирование коллоидных частиц, которые, как считают авторы, благоприятно влияют на качество покрытий. Стабилизаторами коллоидных частиц гидроксида никеля служат органические соединения, которые содержат серу. В электролит добавляют синтезированную катионоактивную добавку «ПК-09» (0,005 г/л), а также оксиэтилированный спирт ОС-20 в количестве 0,6 г/л. Введение в электролит указанных добавок позволяет снизить рабочую температуру электролита до 18–25 °С, а также расширяет рабочий интервал плотностей тока до 5 А/дм<sup>2</sup>.

*Пирофосфатный электролит.* Электролит содержит (г/л): ZnO 8-20, NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 15-55, NH<sub>4</sub>Cl 90-180, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 140-280 и позволяет при t 20-40 °С; i<sub>к</sub> 1-5 А/дм<sup>2</sup>; рН 6,5-6,8 осаждать покрытия, содержащие 10 – 30% никеля [83]. Они не обладают высокой стойкостью к коррозии, так как при высоком содержании никеля (больше 15 масс. %) стальная основа утрачивает электрохимический характер защиты. Указанный электролит имеет сложную методику приготовления. Кроме



того, относительно большое число пиррофосфатных и аммиакатных комплексных соединений цинка и никеля препятствует дальнейшей очистке сточных вод. Преимущества электролита заключаются в хорошей рассеивающей способности и широком рабочем диапазоне катодных плотностей тока.

Следует отметить, что общими недостатками вышеописанных простых электролитов являются сильная зависимость состава сплава от плотности тока, а также их низкая стабильность и небольшой ресурс. В связи с этим они не находят практического применения и представляют лишь теоретический интерес.

### 1.6.3 Щелочные электролиты ( $\text{pH} > 12,5$ )

*Цианидный электролит содержит (г/л):*  $\text{Zn}^{2+}$  (в виде комплексных солей) 32, цианид Na 75-100, NaOH 68, Ni (в виде цианида) 0,15-0,75;  $t$  20-25 °C,  $i_k$  1-3 А/дм<sup>2</sup> [84]. Содержание никеля в покрытии составляет 2 %, а катодный выход по току сплава составляет 80-95%. В электролите формируются плотные, блестящие покрытия сплавом цинк-никель с мелкозернистой структурой. С увеличением концентрации ионов никеля в растворе содержание металла в покрытии возрастает, в то же время падает выход по току сплава и ухудшается его внешний вид. Покрытия темнеют, становятся рыхлыми, и в большинстве случаев появляются дендриты. По коррозионной стойкости цинк-никелевые покрытия почти не отличаются от цинковых покрытий, осаждающихся в цианидном электролите. Кроме того, электролит весьма токсичен и канцерогенен.

*Бесцианидные электролиты*, по сути своей, представляют собой цинкатные электролиты цинкования, которые модифицированы введением ионов никеля в виде стабильного комплекса с органическими лигандами, поскольку никель, в отличие от цинка, не образует в щелочи устойчивых комплексов. Цинк находится в электролитах в виде растворимого  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Источником цинка в которых служит ZnO (8-15 г/л), растворенный в избытке щелочи (NaOH, 100-150 г/л).

В качестве лигандов для ионов никеля в литературе описаны такие органические соединения, как сорбитол, лимонная кислота, ЕДТА, лимонная

кислота, оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) [85-88], триэтаноламин (ТЭА) [89], диэтилентриамин [90-92], тетраэтиленпентамин (ТЭПА) [54, 79, 93], полиамины. Кроме того, в составе электролитов присутствуют блескообразующие и др. добавки.

В электролитах на основе триэтаноламина (ТЭА), состав которых приведен в таблице 1.1, по данным авторов [89], формируются равномерные цинк-никелевые покрытия высокого качества в широком диапазоне катодных плотностей тока ( $i_k$  0,5-5 А/дм<sup>2</sup>).

Таблица 1.1 – Составы электролитов на основе ТЭА

№ электролита	1	2	3	4
Сульфат никеля семиводный, М	0,05	0,03	0,025	0,02
Оксид цинка, М	0,1	0,1	0,1	0,14
Натриевая щёлочь, М	2,25	2,25	2,25	3
Триэтаноламин, М	0,36	0,36	0,36	0,6
Ni, %	20,1	11,6	8,7	11
$i_{кор}$ , мКА/см <sup>2</sup>	0,1	0,19	0,24	0,23

Отмечается, что процесс осаждения сопровождается большой катодной поляризацией, которая приводит к образованию слоёв с мелкокристаллической однородной структурой (рисунок 1.11).

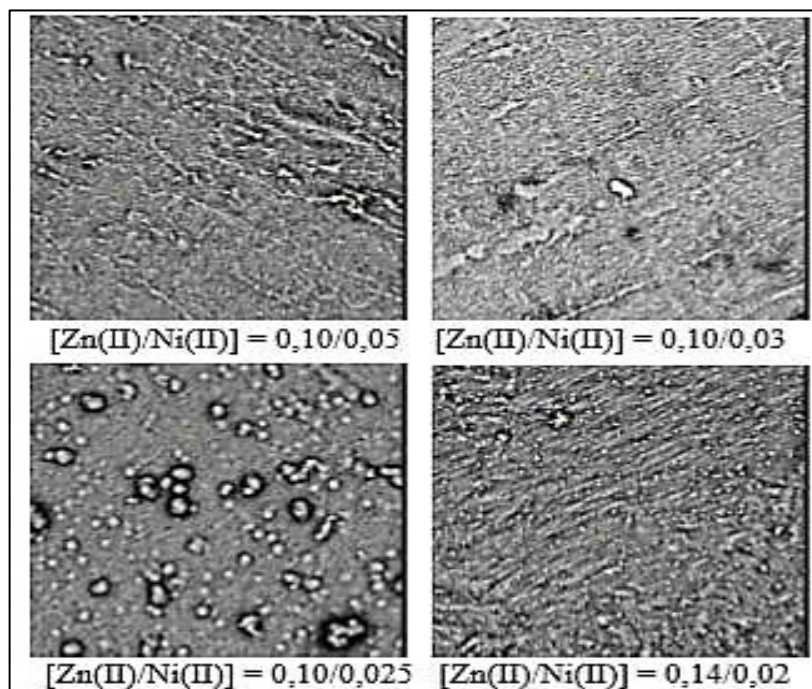


Рисунок 1.11 – Фотографии поверхности покрытий сплавом Zn-Ni, полученных из щелочных электролитов на основе ТЭА [89]

*Электролит на основе диэтилентриамина (ДЭТА)* содержит (г/л): ZnO 13, NaOH 150, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 4,5, ДЭТА 3,5; t 25 °C; i<sub>к</sub> 1,5–3,5 А/дм<sup>2</sup>; pH 13,6.

На состав покрытий, полученных в указанном электролите, оказывает значительное влияние скорость перемешивания. В покрытии, осаждённом при скорости перемешивания 500 об/мин и плотности тока 3,5 А/дм<sup>2</sup>, содержание никеля составляет 8 масс. %, увеличение скорости перемешивания до 800 об/мин повышает содержание никеля до 16 масс. % [90, 91]. Но повышение содержания никеля в сплаве приводит к неоднородной структуре покрытий, наблюдается отслаивание шарообразных структур, вследствие чего отдельные участки покрытия становятся значительно тоньше (2-5 мкм) по сравнению с участками, имеющими прочное сцепление с основой, их толщина составляет 18 мкм.

Сохранить оптимальное содержание никеля в покрытии и при этом получить плотные и равномерные слои удастся при осаждении в области более низких плотностей тока (до 1,5 А/дм<sup>2</sup>). При более низкой плотности тока сформированный слой состоит из одной фазы – Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> (γ-фаза), а в диапазоне средних и высоких плотностей тока в покрытие включается фаза кристаллического цинка [92, 94-96].

Покрытия, сформированные при плотности тока 2,5 А/дм<sup>2</sup>, состоят из участков с плотными шарообразными элементами структуры и из зон с менее плотной структурой. При более высокой плотности тока (3,5 А/дм<sup>2</sup>) образуются неплотные слои покрытия, содержащие пустоты и скопление зёрен разных размеров и форм. Такое поведение авторы связывают с нуклеацией кристаллов цинка [96]. Покрытия, сформированные при более высокой плотности тока, состоят из двух фаз: γ-фазы и фазы кристаллического цинка. Авторы работы [55] утверждают, что наличие двухфазной структуры является следствием использования диэтилентриаминa в качестве лиганда, а основные структурные изменения цинк-никелевых сплавов зависят от природы добавок, скорости перемешивания и катодной плотности тока [97-99].

Наилучшими защитными свойствами обладают покрытия сплавом Zn-Ni с однофазной плотной структурой [100, 101], которая достигается

при катодной плотности тока осаждения  $1,5 \text{ А/дм}^2$  и скорости перемешивания электролита 800 об/мин.

Электролит *на основе тетраэтиленпентамина (ТЭПА)* содержит (моль/л):  $\text{NiSO}_4$  0,2;  $\text{ZnSO}_4$  0,2;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2;  $\text{NaCl}$  0,17;  $\text{NaOH}$  0,38; ТЭПА 0,4. Авторами установлено, что с ростом плотности тока от (0,25 до  $2 \text{ А/дм}^2$ ) содержание никеля в покрытии возрастает с 19,1 до 28 масс. %, при этом выход по току резко снижается с 27 до 5 % [102]. В структуре покрытий, осаждённых в диапазоне низких катодных плотностей тока (до  $1 \text{ А/дм}^2$ ), преобладает  $\delta$ -фаза, а при катодной плотности тока более  $1 \text{ А/дм}^2$ ,  $\delta$ -фаза отсутствует, и покрытие полностью состоит из  $\gamma$ -фазы [54, 79, 93].

Состав электролита *на основе полиаминов (А, В и С)* приведен в таблице 1.2 [103, 104].

Таблица 1.2 – Состав электролита на основе полиаминов

Концентрация компонента/параметр	Оптимум, г/л	Рабочий диапазон, г/л
Zn (по металлу)	8	7-10,5
Ni (по металлу)	1,5	1,4-1,7
Zn/Ni соотношение	5,3	5,0-7,5
NaOH	110	90-130
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\leq 50$	0-50
Блескообразующая добавка БО1		4-5
t, °C	25	23-27
$i_k$ , $\text{А/дм}^2$	5	2-10
$i_a$ , $\text{А/дм}^2$	5	5-7
Скорость осаждения, мкм/мин	0,6-0,9	
Продолжительность электролиза (8 мкм), мин	9-15	
Содержание Ni в Пк, %	5-8	

Катодный выход по току в электролите не превышает 33-37%, а рассеивающая способность 28-44%, как в свежеприготовленном электролите, так и после его проработки в течение 10 Ач/л [104].

Повышение содержания никеля в «свежеприготовленном» электролите с 1,14 до 1,52 г/л существенно не изменяет содержание никеля в покрытии, осаждённом в диапазоне средних и высоких катодных плотностей тока от 0,75 до 15 А/дм<sup>2</sup>, тогда как выход по току в этом диапазоне плотностей тока незначительно снижается. В области низких катодных плотностей тока (0,3-0,75 А/дм<sup>2</sup>) содержание никеля в сплаве увеличивается в среднем на 1,5-2%.

Выявлено, что с повышением концентрации щелочи в электролите со 110 до 115 г/л несколько снижается содержание никеля в покрытии, осаждённом в диапазоне низких и средних катодных плотностей тока (0,3-2 А/дм<sup>2</sup>).

Повышение содержания БО1 с 4 до 5 г/л несколько снижает выход по току сплава и повышает содержание никеля в покрытии в диапазоне низких плотностей тока (0,3-0,5 А/дм<sup>2</sup>).

С целью повышения содержания никеля в покрытии была исследована возможность увеличения концентрации никеля (II) в электролите с 1,56 до 1,65 г/л путем введения концентрированного раствора Ni (II) с лигандами.

Установлено, что содержание никеля в покрытии, полученном в диапазоне высоких катодных плотностей тока, а также его внешний вид, практически не изменяются при избыточной концентрации лигандов в электролите.

После проработки электролита в течение 40 Ач/л была произведена его корректировка по содержанию щелочи, цинка и никеля.

Установлено, что десятикратное превышение корректировочной концентрации лигандов по сравнению с требуемой не влияет на внешний вид осаждённого сплава, а также рассеивающую способность электролита по металлу и его выход по току. Однако увеличение концентрации лигандов снижает содержание никеля в сплаве в диапазоне средних и высоких плотностей тока на 0,7-0,8 %, что, как считают авторы, обусловлено тем, что избыток лигандов смещает равновесие в область более устойчивых комплексных форм, то есть снижает активность ионов никеля.

По мнению авторов [103], электролит является стабильным и позволяет получать равномерные по составу цинк-никелевые покрытия в широком диапазоне катодных плотностей тока.

### *Современные промышленные электролиты*

Анализ открытой нормативно-технической документации, относящейся к процессам электроосаждения цинк-никелевых покрытий, показал, что современные промышленные технологии основаны на применении щелочных аминоксодержащих электролитов [105-106].

Известно, что в состав электролитов входят  $Zn^{2+}$  в концентрациях 7-12,5 г/л,  $Ni^{2+}$  в концентрациях 0,9-3,0 г/л, NaOH 115-145 г/л, а также лиганды, блескообразующие добавки, информация о составе которых отсутствует. Покрытия, содержащие 12-15 масс. % никеля, осаждаются при катодных плотностях тока 0,5-4,0 А/дм<sup>2</sup>, температуре 20-35 °С, катодный выход по току в рабочем диапазоне катодной плотности тока составляет 50-60 %, в качестве анодов используется никель или никелированная сталь (толщина матового никелевого слоя не менее 25 мкм). Корректировку электролитов по цинку осуществляют растворением металлического цинка в т.н. генераторе цинка, по никелю – из концентратов никеля с лигандами, по всем остальным компонентам также из концентратов. Поскольку в указанных растворах с течением времени накапливается  $Na_2CO_3$ , его рекомендуется периодически удалять при помощи охлаждения электролита, т.н. вымораживания, с последующей фильтрацией.

## **1.7 Пассивация цинк-никелевых покрытий**

Для повышения устойчивости к коррозии цинк-никелевые покрытия подвергают пассивации. Для пассивации цинк-никелевых покрытий могут быть использованы стандартные растворы хроматирования цинка [107]. Однако в связи с тем, что соединения шестивалентного хрома являются токсичными, их использование ограничено или запрещено в ряде стран [108-111].

Одним из первых успешных решений проблемы замены растворов на основе шестивалентного хрома является разработка технологии хромирования компанией SurTec [111]. Полученные по этой технологии хромитные покрытия обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с хроматными покрытиями [112]. В состав покрытий входят оксид хрома (III), гидроксид, оксид цинка-хрома (III), а также оксид никеля-хрома (III) [113]. В хромитном покрытии практически не образуются трещины, что позволяет ему оставаться хорошим защитным барьерным покрытием даже в условиях повышенных температур.

В качестве замены хроматных покрытий на цинке и его сплавах в литературе рассматриваются также молибдатные [114-116], ванадатные, кремнийсодержащие покрытия [117-119], однако, они не получили практического применения, поскольку уступают по защитной способности хроматным покрытиям.

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии цинка и его сплавов в литературе описаны соединения циркония и титана, а также соли редкоземельных металлов, которые являются экологически безопасными и достаточно эффективными ингибиторами коррозии таких металлов, как магний, алюминий и цинк [108-110, 120-131].

В литературе имеются сведения об успешном применении для пассивации цинковых покрытий растворов на основе солей редкоземельных металлов [128-131]. Растворы содержат соли церия и/или лантана, окислитель (чаще всего пероксид водорода), а также буферирующую добавку (например, борную кислоту) и позволяют при pH 2-3,5 температуре 40-60 °C сформировать на оцинкованных поверхностях надежные пассивирующие пленки толщиной 120-180 нм, которые по защитной способности не уступают хроматным покрытиям, кроме того, данные покрытия выдерживают кратковременное нагревание (т.н. термошок).

Данных о применении указанных растворов для пассивации цинк-никелевых покрытий не приводится.

### **1.8 Физико-механические свойства цинк-никелевых покрытий**

Стоит отметить весьма немногочисленное количество сведений в литературе о механических характеристиках сплавов цинка с металлами группы железа. Панагопулос и др., изучив трибологические свойства электроосажденных покрытий сплавом Zn–Co на меди, отмечают, что поверхностное отслоение являлось основной причиной износа покрытий с содержанием кобальта 4 масс. %. [132]. В работах [133–135] отмечается, что микротвёрдость гальванических Zn-Ni покрытий составляет 4000–4500 МПа, что существенно выше, чем у покрытий чистым цинком (500–1200 МПа). Данное различие в значениях микротвёрдости коррелирует с повышенной механической стабильностью и износостойкостью цинк-никелевых покрытий.

В работе [47] отмечается более высокая хрупкость сплава Zn-Ni по сравнению с чистым цинком, что, как считают авторы, ограничивает возможности его последующей механической обработки, такой как деформация и штамповка. Помимо этого, данные покрытия отличаются повышенной шероховатостью поверхности относительно нелегированного цинка, что может лимитировать их применение в технологических процессах, предъявляющих высокие требования к качеству поверхности.

### **1.9 Очистка сточных вод гальванических производств, применяющих процесс осаждения сплавов цинк-никель**

Гальванические производства являются значительным источником загрязнений тяжелыми металлами. Промывные воды, образующиеся в процессе межоперационных и финишных промывок, составляют до 95 % общего водопотребления таких предприятий. Источником поступления ионов  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  в промывные воды, в частности, является процесс электрохимического осаждения сплава цинк-никель. В соответствии с постановлением Правительства РФ №644 от 29.07.2013, предельно допустимые концентрации (ПДК) ионов тяжелых металлов



в сточных водах, сбрасываемых в общесплавные и бытовые системы водоотведения, составляют:  $C(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ мг/л}$ ,  $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,25 \text{ мг/л}$  [136].

Стоит отметить, что на практике чаще всего используются щелочные электролиты, в составе которых присутствуют аминокислотосодержащие лиганды. Эти соединения образуют устойчивые водорастворимые комплексы с тяжелыми металлами, что значительно затрудняет последующую очистку сточных вод [137].

Известна технология извлечения ионов цинка и никеля из указанных стоков, основанная на разрушении аминокислотосодержащих лигандов с применением ультрафиолетовой очистки [138]. Такая технология достаточно сложна в реализации. Высокие концентрации ионов цинка и никеля в ваннах улавливания (непроточной промывки) после стадии электроосаждения сплава делают экономически нецелесообразной также ионообменную очистку [138].

В настоящее время технология электроосаждения сплава Zn-Ni применяется на некоторых российских предприятиях, в связи с этим, предприятия, заинтересованы в разработке надежных и доступных технологий очистки сточных вод от ионов цинка и никеля, особенно в присутствии аминокислотосодержащих комплексообразующих соединений [139]. В связи с этим актуальна разработка эффективных методов очистки сточных вод технологического процесса электроосаждения цинк-никель из щелочного аминокислотосодержащего электролита.

### **Выводы из аналитического обзора литературы**

1. Существенный рост практического применения цинк-никелевых покрытий связан с принятием в 2011 году европейской директивы, регламентирующей полное исключение токсичного кадмия из состава элементов и конструкций электротехнического и электронного оборудования. С 2016 года аналогичные ограничения на использование кадмиевых покрытий в электротехнической и радиоэлектронной продукции были введены и на территории РФ.

2. Высокая эффективность защиты стали от коррозии цинк-никелевыми покрытиями обуславливает их широкую востребованность, в т. ч. и качестве

альтернативы защитным кадмиевым покрытиям, в высокотехнологичных отраслях промышленности, в частности, в авиационной, аэрокосмической, автомобильной и др.

3. Отечественные разработки для осаждения цинк-никелевых покрытий не нашли практического применения, поскольку не удовлетворяют высоким современным требованиям к характеристикам покрытий и технологичности процессов. Российские производители вынуждены использовать зарубежные технологии.

4. Разработка импортозамещающей технологии электроосаждения цинк-никелевых покрытий, удовлетворяющих современным требованиям, является весьма актуальной научно-технической задачей.

5. Электроосаждение сплавов цинка с металлами группы железа, в т.ч. сплава цинк-никель протекает по сложному механизму, который определяется кинетикой и условиями массопереноса. В зависимости от состава электролита и параметров процесса соосаждение этих металлов может протекать как по нормальному, так и по аномальному механизму.

6. Коррозионное поведение Zn-Ni покрытий критично зависит от содержания никеля в покрытии. Наиболее эффективную защиту от коррозии по отношению к стальной подложке обеспечивают цинк-никелевые покрытия, содержащие 12-14% никеля (состоящие преимущественно из  $\gamma$ -фазы - интерметаллида  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ). При таком составе сохраняется электрохимический характер защиты стальной основы, и более электроположительного металла в составе покрытия достаточно, чтобы обеспечить коррозионную стойкость самого покрытия.

7. Простые кислые электролиты для электроосаждения сплава цинк-никель не находят практического применения из-за присущих им недостатков таких, как сильная зависимость состава сплава от плотности тока, плохая воспроизводимость результатов, а также низкая стабильность, и небольшой ресурс.

8. Для промышленного применения используют щелочные электролиты, представляющие собой цинкатные электролиты, которые модифицированы

введением ионов никеля в виде стабильного комплекса с органическими лигандами. В качестве лигандов для ионов никеля в современных зарубежных электролитах используются аминосодержащие соединения.

9. Цинк-никелевые покрытия могут быть пассивированы в современных растворах хромирования, однако, с учетом их токсичности, актуальна разработка процессов пассивации в бесхроматных растворах. Наиболее перспективной и экологически оправданной является пассивация в растворах на основе солей редкоземельных металлов.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ<sup>1</sup>

### 2.1 Приготовление растворов

Для приготовления растворов в работе применялись химические реактивы марок «хч», «чда» и дистиллированная вода.

#### 2.1.1 Приготовление раствора для электроосаждения сплава цинк-никель

Для приготовления 1 литра рабочего раствора 13 г оксида цинка и 125 г гидроксида натрия предварительно смешивали в сухом виде и растворяли в 600 мл деминерализованной воды с использованием водяного охлаждения ёмкости, затем в 100 мл деминерализованной воды растворяли 5 г сульфата никеля 7-водного, далее в 200 мл деминерализованной воды растворяли смесь 25 г полиамина и 40 г аминспирта. При перемешивании раствор сульфата никеля 7-водного приливали в раствор, содержащий полиамин и аминспирт. Образовавшийся раствор аминного комплекса никеля при интенсивном перемешивании приливали в приготовленный цинкатный раствор, после чего вводили необходимые добавки и доводили объём деминерализованной водой до 1 литра.

#### 2.1.2 Приготовление раствора пассивации

Для приготовления 1 литра рабочего раствора в 800 мл деминерализованной воды растворяли 6 г азотнокислого церия 6-водного и 3 г азотнокислого лантана 6-водного, последовательно добавляли 10 мл перекиси водорода 37% (ТУ 2123-002-25665344-2008) и 1,3 г борной кислоты и доводили объём деминерализованной водой до 1 литра. При необходимости доводили pH раствора до интервала значений 2,5 – 3,0 10%-ной азотной кислотой.

---

<sup>1</sup> Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертациях: Алешина В. Х. Разработка технологического процесса электроосаждения равномерных медных покрытий в отверстиях печатных плат: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.03 / Алешина Венера Халитовна, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – М., 2023. – 172 с. Желудкова Е. А. Разработка процессов бесхроматной пассивации гальванически оцинкованной стали. диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.03 / Желудкова Екатерина Александровна, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – М., 2024. – 184 с. Махина В. С. Разработка технологического процесса электролитического бронзирования. диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.03. / Махина Вера Сергеевна, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – М., 2023. – 163 с.

## 2.2 Подготовка поверхности образцов

В качестве образцов использовали пластины размером 20x25x0,8 мм из холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении.

Непосредственно перед электроосаждением сплава цинк-никель производили подготовку поверхности, которая включала в себя следующие стадии (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Стадии, составы растворов и параметры подготовки поверхности

Название стадии	Использованные реактивы, г/л	$t$ , °C	$\tau$ , мин	Перемешивание
Химическое обезжиривание	– $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 16,8; – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 10; – $\text{NaOH}$ 30; – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 18,5; – ПАВ 15	80	10	Механическое
Травление	– $\text{HCl}$ 250; – уротропин 50	18-25	2	Механическое
Электрохимическое обезжиривание	– $\text{NaOH}$ 50; – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 25; – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 46,3	40	5 (при $i_{\text{перем}}$ 5 А/дм <sup>2</sup> )	Механическое
Активация	– 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$	18-25	2	Механическое

Между стадиями подготовки поверхности осуществлялась двухстадийная промывка сначала в водопроводной, а после в дистиллированной воде.

Нанесение гальванических покрытий сплавом цинк-никель проводили с сохранением режима осаждения, используемого в настоящее время на заводах:  $i$  0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>,  $\tau$  рассчитывали с учетом требуемой толщины покрытия (10-12 мкм),  $t$  электролита поддерживали в пределах  $22 \pm 3^\circ\text{C}$ , а перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. Анодами служили никелевые пластины марки Н0 или Н1.

Перед нанесением конверсионных церий- и лантансодержащих покрытий осуществлялось осветление цинк-никелевых образцов в растворе соляной кислоты (рН 1,5-2) с последующей промывкой в дистиллированной воде. Затем подготовленные цинк-никелевые образцы погружали в рабочий раствор (п. 2.1.2), разогретый до температуры 40-50 °C на 1 мин при постоянном перемешивании на

магнитной мешалке. После нанесения покрытий образцы высушивались в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ при температуре 70-80 °С.

### 2.3 Измерение pH раствора

Для измерения pH раствора использовали pH-метр Arera PH241SA (Китай) с pH-электродом для концентрированных щелочных растворов марки Swiss LabSen 841 (Китай).

### 2.4 Тестирование электролитов в угловой ячейке Хулла

Определение диапазона рабочих плотностей тока, в котором возможно получение качественных цинк-никелевых покрытий, а также допустимого диапазона изменения концентраций добавок проводили в угловой ячейке Хулла Яу-270 (рисунок 2.1).

В качестве катода использовали пластины размером 100x70x0,8 мм из холоднокатаной стали марки 08пс, в качестве анода – никелевые пластины марки Н0 или Н1. Электролиз проводили при силе тока 0,1;1 А в течение 15 мин при температуре электролита 25 °С. Качество получаемых покрытий оценивалось визуально.

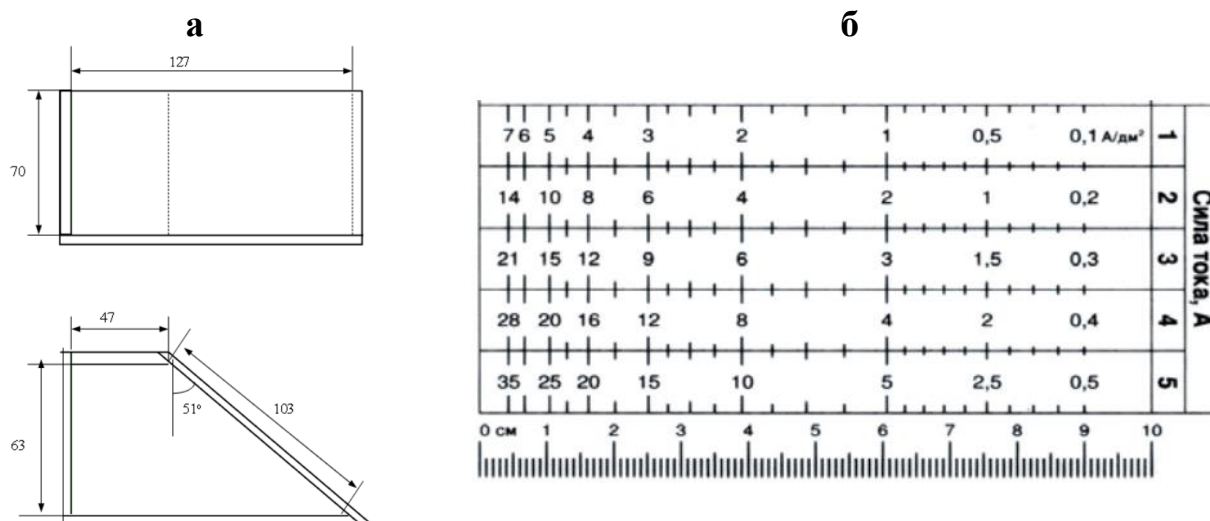


Рисунок 2.1 – а) ячейка Хулла; б) распределение плотностей тока на катоде [140]

## 2.5 Определение элементного состава покрытия

Элементный состав цинк-никелевого покрытия исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu, Япония).

Метод основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции химического элемента от его концентрации в покрытии. При облучении образца мощным потоком рентгеновского излучения возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, интенсивность которого пропорциональна их концентрации в образце. Излучение разлагается в спектр при помощи кристаллов-анализаторов, далее с помощью детекторов и счетной электроники измеряется его интенсивность.

## 2.6 Определение катодного выхода по току сплава

Выход по току определяли с помощью медного кулометра (г/л:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 150$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 50$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 50$ ) и рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = \frac{\Delta m_{\text{спл}} \cdot q_{\text{Cu}}}{\Delta m_{\text{Cu}} \cdot q_{\text{спл}}} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

где  $q_{\text{Cu}}$ ,  $q_{\text{спл}}$  – электрохимические эквиваленты меди и сплава соответственно, г/(А·ч);

$\Delta m_{\text{Cu}}$ ,  $\Delta m_{\text{спл}}$  – привесы катода кулометра и образца соответственно, г.

Время для электроосаждения сплава Zn–Ni заданной толщины рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{\delta \cdot d_{\text{спл}} \cdot 60}{i_{\text{к}} \cdot q_{\text{спл}} \cdot \text{ВТ}}, \text{ мин} \quad (2.2)$$

где  $\delta$  – толщина покрытия, мкм

$d_{\text{спл}}$  – плотность сплава, г/см<sup>3</sup>

$i_{\text{к}}$  – катодная плотность тока, А/дм<sup>2</sup>

$q_{\text{спл}}$  – электрохимический эквивалент сплава, г/А·ч

ВТ – выход по току сплава, %.

Плотность сплава и электрохимический эквивалент сплава рассчитывали по формулам:

$$d_{\text{спл}} = \frac{d_{\text{Zn}} \cdot d_{\text{Ni}}}{d_{\text{Zn}} \cdot N_{\text{Ni}} + d_{\text{Ni}} \cdot N_{\text{Zn}}}, \text{ г/см}^3 \quad (2.3)$$

$$q_{\text{спл}} = \frac{q_{\text{Zn}} \cdot q_{\text{Ni}}}{q_{\text{Zn}} \cdot N_{\text{Ni}} + q_{\text{Ni}} \cdot N_{\text{Zn}}}, \text{ г/А} \cdot \text{ч} \quad (2.4)$$

где  $N_{\text{Zn}}$ ,  $N_{\text{Ni}}$  – массовые доли цинка и никеля в сплаве соответственно.

## 2.7 Исследование состава партий полиэтиленполиамина

Для исследования состава партий полиэтиленполиамина навеску пробы массой 3-5 мг обрабатывали смесью 0,25 мл ацетонитрила и 0,25 мл трифторуксусного ангидрида, раствор выдерживали 5 часов и удаляли дериватизирующий реагент в потоке воздуха при 50 °С. Остаток растворяли в 3 мл сухого ацетонитрила и анализировали.

Регистрацию хроматограмм проводили в режиме сканирования по полному ионному току. Идентификация выявленных компонентов проводилась по масс-спектрам путем анализа фрагментации и при сопоставлении последних с библиотечными спектрами (NIST'17) с учетом хроматографических параметров удерживания.

Вещества, зарегистрированные на хроматограмме «холостой» пробы – ацетонитрила, использованного для приготовления пробы, при обработке результатов не учитывали. Для исследования состава партий полиэтиленполиамина методом ИК-спектроскопии на ИК Фурье спектрометре регистрировали ИК-спектры в тонкой пленке на пластине бромида калия.

Классификацию соединений проводили по характерным колебаниям функциональных групп, оценку количественного состава и идентификацию компонентов проводили по безкалибровочной модели с использованием спектральных баз данных в программе OMNICSpectra.



## 2.8 Поляризационные исследования

### 2.8.1 Суммарные поляризационные кривые осаждения сплава цинк-никель и парциальные кривые восстановления цинка и никеля в сплав

Поляризационные кривые осаждения сплава цинк-никель получали с использованием потенциостата P-40X (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. В качестве рабочего электрода – образец из стали марки 08пс площадью  $1\text{ см}^2$  с нанесенным гальваническим цинк-никелевым покрытием толщиной 10-12 мкм в электролите (г/л):  $\text{ZnO}$  13;  $\text{NaOH}$  125;  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  5; ПАЗ 25;  $\text{AC}_2$  40. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевые пластины марки Н0 или Н1. Учитывая состав и выход по току сплава, были рассчитаны парциальные кривые восстановления цинка и никеля.

### 2.8.2 Поляризационные кривые осаждения цинка, никеля и сплава цинк-никель на ртутно-плёночном электроде

Поляризационные катодные кривые были получены в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки от 0,1 до 5 мВ/с с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT302N (Metrohm Autolab, Нидерланды) в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ( $E_{\text{с.в.э.}} = 208\text{ мВ}$ ) марки ЭСр-10103/3,5 (ООО «Измерительная техника, Россия»). В качестве рабочего электрода использовали амальгамный плёночный электрод с рабочей площадью поверхности  $20\text{ мм}^2$ . Для подготовки поверхности к измерениям серебряную проволоку предварительно травили в 15% растворе азотной кислоты, а затем наносили ртуть путём электролиза раствора нитрата ртути(II) в двухэлектродной электрохимической ячейке при постоянной плотности тока  $1\text{ А/дм}^2$ , формируя таким образом амальгаму серебра.

В качестве вспомогательного электрода использовали пластину

платинированного титана. Все исследования проводили при температуре электролита 25 °С.

Помимо катодных поляризационных кривых осаждения цинка, никеля и сплава цинк-никель на ртутно- пленочном электроде с помощью программного обеспечения потенциостата AUTOLAB PGSTAT302N получали значения потенциала полуволны процесса восстановления цинка.

## **2.9 Исследование морфологии поверхности покрытий**

Изображения поверхности цинк-никелевых образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro S.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – прибор, предназначенный для получения увеличенного изображения объекта путем его сканирования сфокусированным пучком электронов и регистрации детектором сигнала, возникающего в результате взаимодействия электронного пучка с образцом.

Принципиальная схема СЭМ включает в себя источник электронов, электронно-оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования (электронную колонну), камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, необходимую для создания вакуума в камере.

Изображения были получены с помощью ETD-детектора вторичных электронов по Эверхарту и Торнли при ускоряющем напряжении 10-20 кВ, зондовом токе 0,1-0,3 нА, размере диафрагмы 20 мкм, фокусном расстоянии 6-11 мм в высоком вакууме. Производили съемку исследуемых образцов с увеличением 5000 крат при длине 25 см диагонали растрового изображения на мониторе, как устройства первичного вывода информации.

## **2.10 Определение шероховатости поверхности покрытий**

Параметры шероховатости поверхности цинк-никелевых покрытий были измерены с помощью оптического 3D-профилометра (SuperView W1 CHOTEST, Китай), который работал в режиме сканирующего фазосдвигающего

интерферометра. Заявляемая разрешающая способность прибора в данном режиме составляла 0,1 нм по оси Z, точность измерений 0,7%. Для получения интерференционной картины использовали монохроматическое излучение, создаваемое зеленым светодиодом. Изображение участка испытуемого образца размером 500x500 мкм получали с использованием лазерного интерференционного объектива CF Plan 50x/0.55 DI EPI компании Nikon с последующим выравниваем трехмерного изображения методом наименьших квадратов (без применения стандартной фильтрации, используемой для обработки изображений с целью снижения уровня шума). Были использованы ГОСТ ISO 25178 и DIN EN ISO 4287:2010 по которым определяли параметры шероховатости.

## 2.11 Определение блеска покрытий

Блеск цинк-никелевых покрытий измеряли с помощью блескомера Elcometer 480 (Великобритания) (рисунок 2.2). под углом  $60^\circ$  и оценивали с использованием шкалы GU (Gloss Unit). Прибор применим для измерения уровня блеска любых материалов, включая краску, пластик, керамику или металл. Диапазон измерений 0 – 2000 GU. Измерения проводили на трёх разных участках каждого испытуемого покрытия. За результат принимали среднее арифметическое результатов трёх измерений при условии, что отклонение между минимальным и максимальным измеренными значениями не превышало 5 ед. блеска. Погрешность измерений блеска покрытий составляла  $\pm 0,2\%$ .

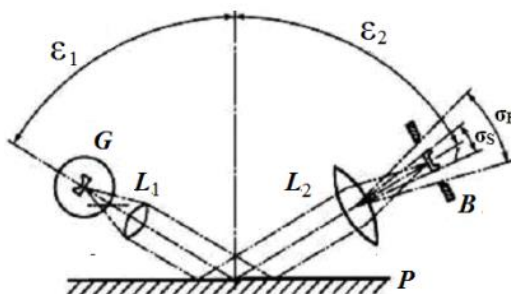


Рисунок 2.2 – Схема устройства блескомера  
(сечение в плоскости проведения измерения):

G – лампа; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> – линзы; B – полевая диафрагма приёмного устройства; P – испытуемая поверхность;  $\varepsilon_1$  – угол падения,  $\varepsilon_2$  – угол отражения ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ );  $\sigma_B$  – апертурный угол приёмной системы;  $\sigma_S$  – апертурный угол изображения источника

## 2.12 Аналитическое определение концентрации компонентов электролита

### 2.12.1 Определение концентрации металлов

Суть метода: *рентгенофлуоресцентный анализ*.

Для определения концентрации ионов цинка и никеля в электролите сравнивали спектры исследуемого образца со спектрами стандартных образцов с известной концентрацией компонентов.

Для трактовки полученных результатов использовали градуировочные графики. Для построения калибровочного графика готовили две серии растворов сравнения для цинка (0, 3, 6, 9, 12, 15 г/л) и никеля (0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5 г/л). По полученным данным строили калибровочные графики, откладывая по оси абсцисс заданное значение концентрации металла в пробе раствора сравнения (ppm), а по оси ординат – соответствующие значения измеренных интенсивностей излучения (имп/с/мкА). Измерение интенсивности излучения, отобранной из исследуемого раствора аликвоты (5 мл), проводили в пластиковых кюветах для жидкостей с майларовой плёнкой, которую закрепляли при помощи кольцевого зажима.

### 2.12.2 Определение концентрации гидроксида натрия

Суть метода: *кислотно-основное титрование*

1. С помощью пипетки помещали 2,5 мл анализируемого раствора в коническую колбу на 250 мл.
2. Добавляли 100 мл дистиллированной воды.
3. Добавляли 20 мл 1 М раствора бария хлористого.
4. Добавляли 100 мл индикаторного раствора фенолфталеина (1% спиртовой раствор).
5. Титровали 0,5 М титрованным раствором соляной кислоты до полного обесцвечивания раствора.

Расчет:

**Содержание гидроксида натрия (г/л) =  $8 \cdot v$** , где

$v$  – количество 0,5 М НСl, израсходованной на титрование, мл.

### 2.12.3 Определение концентрации карбоната натрия

Суть метода: *кисотно-основное титрование*

Для определения концентрации карбоната натрия в электролите проводили два титрования. Первое титрование проводили согласно п. 2.12.2, второе титрование проводили аналогичным образом, исключая пункт № 3 (добавление 20 мл 1 М раствора бария хлористого в пробу) из последовательности.

Расчет:

**Содержание карбоната натрия (г/л) =  $21,2 \cdot (v_2 - v_1)$** , где

$v_1$  – количество 0,5 М НСl, израсходованной на первое титрование, мл.

$v_2$  – количество 0,5 М НСl, израсходованной на второе титрование, мл.

## 2.13 Изучение состава пассивирующих покрытий с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK $\alpha$  XM1000 (с энергией излучения 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 4 мкА и энергией пучка 1 эВ. Энергия пропускания анализатора составляла 50 эВ для обзорного спектра и 20 эВ – для отдельных спектров элементов.

Регистрация спектров проводилась полусферическим детектором-анализатором Argus.

Давление в камере анализатора не превышало  $10^{-9}$  мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Флуктуация положения пиков не превышала  $\pm 0.3$

эВ. Положения спектров стандартизировали относительно пика C1s углеводородных загрязнений из атмосферы с максимумом при 285 эВ. Разделение спектров на компоненты проводили после вычитания фона, определенного по методу Ширли [141]. При количественном анализе использовали коэффициенты чувствительности Скофилда [142], которые были скорректированы анализом солей с известным составом, а также длины свободных пробегов электронов, находящихся на этих оболочках.

## 2.14 Определение толщины пассивирующих покрытий

Толщину конверсионных церий- и лантансодержащих покрытий определяли эллипсометрическим методом с помощью спектроскопического эллипсометра фирмы Sentech SENresearch 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором. Измерения проводили при сканировании длины волны света (рисунок 2.3) в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм.

Измерение толщины включало в себя последовательное выполнение следующих шагов:

- проведение необходимого количества измерений;
- выбор адекватной оптической модели, описывающей отражающие свойства исследуемого образца;
- численное решение системы уравнений и определение искомых параметров модели при помощи программного обеспечения SpectraRay/4; – интерпретация полученных численных результатов.

Суть метода заключается в том, что на исследуемый образец падает плоско поляризованная волна, которая после отражения становится эллиптически поляризованной [143-146]. Параметры эллипса поляризации, т.е. ориентация его осей и эллиптичность, определяются оптическими свойствами отражающей структуры под углом падения света, измеряется отношение комплексных коэффициентов отражения для двух типов поляризации световой волны: в плоскости падения ( $p$ ) и перпендикулярно к ней ( $s$ ).

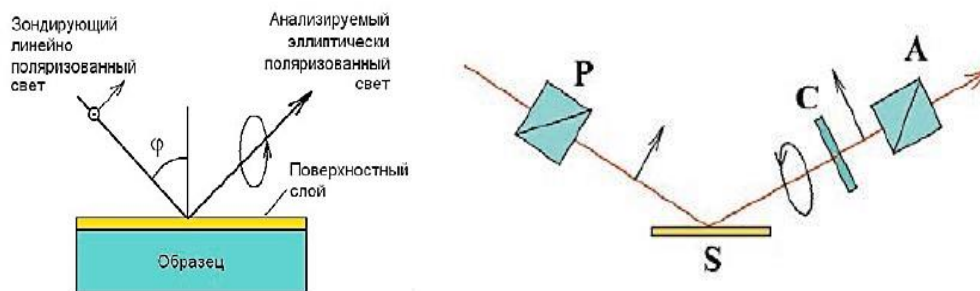


Рисунок 2.3 – Принцип (а) и схема (б) эллипсометрических измерений

Это отношение принято выражать через эллипсометрические параметры: амплитудный  $\psi$  и фазовый  $\Delta$ , которые характеризуют относительное изменение амплитуд для  $p$ - и  $s$ -поляризаций и сдвиг фаз между ними:

$$R_p / R_s = \operatorname{tg} \psi \cdot \exp(i\Delta)$$

$R_p$  – амплитуда для  $p$ -поляризации;

$R_s$  – амплитуда для  $s$ -поляризации;

$\psi$  – амплитудный эллипсометрический параметр;

$\Delta$  – фазовый эллипсометрический параметр.

Параметры модели (толщина  $d$ , показатель преломления  $n$ ) по измеренным значениям  $\Psi$  и  $\Delta$  определялись программным обеспечением прибора в соответствии с подобранной математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если параметры физической модели соответствовали математической модели и не выходили за границы установленных погрешностей.

## 2.15 Ускоренные коррозионные испытания покрытий

### 2.15.1 Испытания в камере соляного тумана

Коррозионные испытания пассивированных цинк-никелевых, кадмиевых и цинковых образцов и указанных покрытий без пассивации проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP (рисунок 2.4) в соответствии с международными стандартами ASTM B117 и ГОСТ 9.401-91 [147-148].

Составы электролитов для осаждения цинка, кадмия и сплава цинк-никель и растворов их пассивации представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Составы электролитов для осаждения цинка, кадмия и сплава цинк-никель и растворов их пассивации

№	Покрытие	Состав раствора, г(мл)/л	Параметры процесса
1	Zn	ZnSO <sub>4</sub> 140–160; NH <sub>4</sub> Cl (NaCl) 1–3; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10–12; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 15–25; б/о добавки	t 20-25 °C; i <sub>к</sub> 1-5 А/дм <sup>2</sup> δ 10-12 мкм механическое перемешивание
	Zn + Cr (VI)-пасс.	ЦКН-25 20; HNO <sub>3</sub> 10	pH 1,1-1,8; t 20-25 °C; τ 60 с механическое перемешивание
	Zn + Ce,La-пасс.	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 1,2; La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 7,8; Лимонная кислота 2; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10)	pH 2,4; t 30 °C; τ 90 с механическое перемешивание
2	Zn-Ni	ZnO 12-15; NaOH 115-135; NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 5; ПА3 22-28; АС2 35-45; Б1 (0,075-0,12); Б2 (0,075-0,12); Б3 (0,06-0,1)	t 20-30 °C; i <sub>к</sub> 1,5-5 А/дм <sup>2</sup> δ 10-12 мкм механическое перемешивание
	Zn-Ni + Cr (VI)-пасс.	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 160; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50; NaNO <sub>3</sub> 50; HNO <sub>3</sub> 4	t 40 °C; τ 50 с механическое перемешивание
	Zn-Ni + Ce,La-пасс.	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 6; La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 3; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 1,3; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10)	pH 2,5-3,0; t 40-50 °C; τ 45-60 с механическое перемешивание
3	Cd	CdSO <sub>4</sub> 50; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50; ЦКН-05 (7); ЦКН-05с (10)	t 20-25 °C; i <sub>к</sub> 0,5-3 А/дм <sup>2</sup> δ 10-12 мкм механическое перемешивание
	Cd + Cr (VI)-пасс.	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 30; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 12; HNO <sub>3</sub> 4	t 20-25 °C; τ 30-60 с механическое перемешивание
	Cd + Ce,La-пасс	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 6; La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 3; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 1,3; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10)	pH 2,5-3,0; t 40-50 °C; τ 45-60 с механическое перемешивание



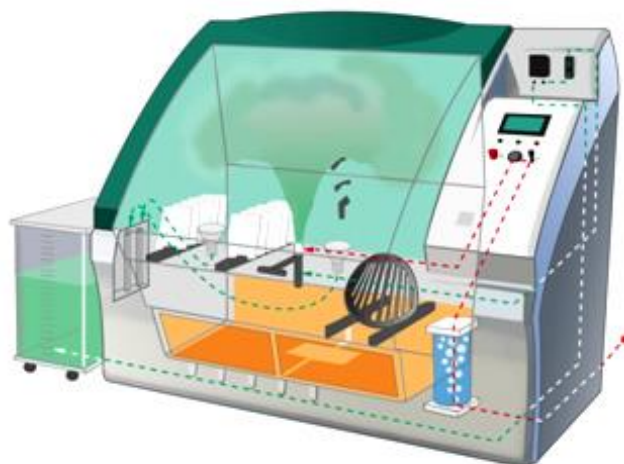


Рисунок 2.4 – Схема камеры соляного тумана Ascott S450iP

Испытания образцов проводили при следующих условиях:

1. При помощи сжатого воздуха 5% раствор NaCl распылялся внутри камеры с испытываемыми образцами в виде тумана. Образцы располагались в камере ниже уровня распыления соляного тумана, что исключило непосредственное воздействие соляного тумана на образцы.

2. В ходе испытаний соляной туман выпадал конденсатом на образцы со средней скоростью от 1,0 – 2,0 мл/час для горизонтальной площади 80 см<sup>2</sup>. Величина pH раствора составляла от 6,5 до 7,2.

3. Распыление соляного тумана осуществлялось непрерывно на протяжении всего испытания.

4. Испытания проводились при температуре +35 °C и влажности 95-100 %.

Согласно ГОСТ 9.401-91 60 часов пребывания в камере соляного тумана соответствует 1 году эксплуатации в морской атмосфере. Оценку коррозионных поражений после проведения испытаний в климатической камере проводят по ГОСТ 9.311-78 «Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений» [149]. Кроме того, периодически проводится взвешивание образцов с нанесенным покрытием с использованием микровесов (точность  $\pm 0.000005$  г).

### **2.15.2 Испытания соляными каплями**

Коррозионные испытания покрытий также проводили методом соляных

капель (SD test по ISO 4536). Данный метод коренным образом отличается от испытания в камере соляного тумана (NSS) по ISO 9227, хотя результаты указанных испытаний часто сопоставимы.

При испытании методом SD соляные капли наносятся на испытываемую поверхность, что вызывает более интенсивное локальное воздействие, чем при испытании методом NSS.

Для испытаний использовали раствор, имитирующий состав морской воды (в г/л): NaCl 26,5; MgCl<sub>2</sub> 2,4; MgSO<sub>4</sub> 3,3; CaCl<sub>2</sub> 1,1; KCl 0,73; NaHCO<sub>3</sub> 0,2; NaBr 0,28.

Раствор для испытаний наносили на образцы при температуре  $23 \pm 3^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $90 \pm 5\%$  с помощью пульверизатора. После распыления раствора капли на образцах не должны слипаться. Не менее чем один раз в течение рабочего дня исследуемые образцы извлекали из камеры, в которой поддерживаются заданные значения температуры и влажности, и регистрировали протекание коррозии.

### 2.15.3 Электрохимические исследования (диаграммы коррозии)

Диаграммы коррозии получали согласно методике, описанной в международном стандарте ASTM G3-14 с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab, Нидерланды) в потенциодинамическом режиме в 3,5 %-м растворе NaCl со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали стальные пластины марки 08пс с исследуемыми покрытиями, полученными в растворах, составы которых указаны в таблице 2.2, рабочая геометрическая площадь поверхности составляла 1 см<sup>2</sup>. Электродные потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода марки ЭСр-10103/3.5 и пересчитывали значения относительно стандартного водородного электрода. В качестве вспомогательного электрода использовали пластину платинированного титана. Для определения значений коррозионного потенциала  $E_{\text{corr}}$  и плотности тока коррозии  $i_{\text{corr}}$  использовали метод экстраполяции тафелевских кривых [ASTM G3-14], согласно которому значения  $E_{\text{кор}}$  и  $i_{\text{кор}}$

определяли по координатам точек пересечения экстраполированных анодных и катодных tafelевских участков вольтамперограмм.

## 2.16 Измерение микротвёрдости покрытий

Микротвёрдость электролитических цинковых, цинк-никелевых, никелевых и кадмиевых покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 согласно ГОСТ 9.450-76 при нагрузке 0,05 или 0,1 кг. Цинковые, кадмиевые и цинк-никелевые покрытия осаждали на сталь марки 08 пс в электролитах, состав которых представлен в таблице 2.2. А для осаждения никелевого покрытия использовали электролит следующего состава (г/л):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  240-340;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30-60;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  30-40; 1,4-бутиндиол 0,2-0,3; сахарин 1,0-2,0; лаурилсульфат натрия 0,05-0,1. Параметры процесса:  $t$  50-60 °C; pH 4,5-5,5;  $i_k$  2-8 А/дм<sup>2</sup>.

На каждом образце делали двенадцать замеров диагонали ромба. Среднее значение длины диагонали пересчитывали в значение микротвёрдости по формуле:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{(d \cdot 0,3)^2}, \text{ ГПа} \quad (2.5)$$

где:  $P$  – нагрузка, ГПа;

$d$  – количество делений барабана;

0,3 – цена деления барабана.

Для устранения влияния основы на микротвёрдость покрытия толщина составляла не менее 15 мкм. Измерения проводили параллельно на 2-3 образцах. Погрешность измерений составляла 1-3 деления барабана.

## 2.17 Определение износостойкости покрытий

Износостойкость покрытий (цинковых, цинк-никелевых, никелевых и кадмиевых) определяли на ротационном абразиметре Taber Elcometer модели 5135 методом определения потери массы образца вследствие абразивного износа. Для этого производили истирание поверхности образцов с помощью абразивных кругов

Н-18 из плотноспекшейся глины с нагрузкой 500 г и частотой вращения 60 об/мин в течение 200 циклов (рисунок 2.5).

Коэффициент износа рассчитывали по формуле:

$$\frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000 \text{ циклов}}{\rho \cdot \text{количество циклов}}, \quad (2.6)$$

где  $m_1$  – масса образца до испытания, мг

$m_2$  – масса образца после испытания, мг

$\rho$  – плотность испытуемого образца, г/см<sup>3</sup>

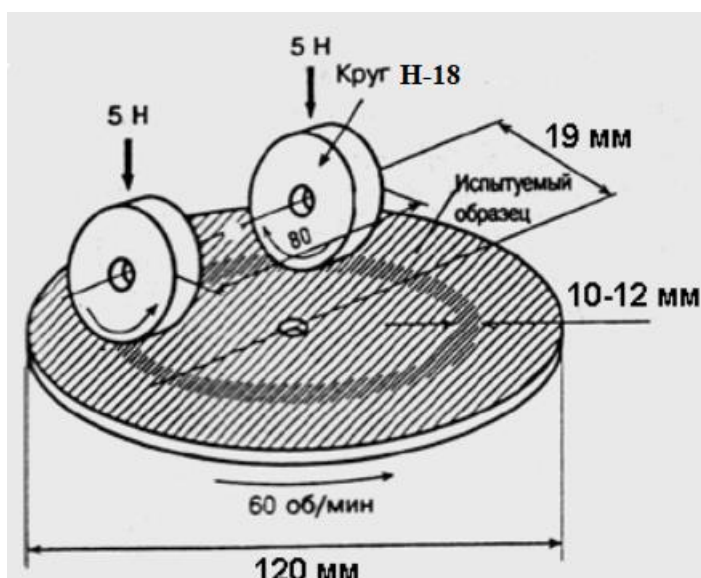


Рисунок 2.5 – Схема испытания на износостойкость на машине Табера

Чем меньше коэффициент износа, тем лучше стойкость материала к абразивному воздействию.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Исследование процесса электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель

#### 3.1.1 Состав базового электролита и параметры процесса

Анализ открытой нормативно-технической документации [105-106], относящейся к зарубежным процессам электроосаждения цинк-никелевых покрытий, применяемым на отечественных предприятиях в настоящее время, позволил получить некоторую информацию о диапазоне концентраций компонентов электролитов, а также технологических параметрах процесса (таблица 3.1).

Таблица 3.1– Состав раствора по литературным данным

Компоненты раствора	Концентрация г/л (моль/л)
$Zn^{2+}$	5,0-12,5 (0,08-0,2)
$OH^-$	42,5-56,0 (2,5-3,3)
$Ni^{2+}$	0,5-4,0 (0,009-0,07)
Лиганд	не известен
Технологические параметры процесса	
$i_k, A/dm^2$	0,1-4,0
$t, ^\circ C$	22-35
Ni в Пк, % <sub>масс.</sub>	11-18
pH	13-14
BT <sub>спл</sub> , %	40-60
Материал анодов	H0, H1
$S_a:S_k$	2-1

#### 3.1.2 Исследование растворов на основе полиэтиленполиамина

При выборе лиганда для разрабатываемого щелочного электролита учитывалось, что он должен образовывать более прочные комплексы с

положительным компонентом сплава – никелем, чтобы его содержание в сплаве было невысоким, поскольку оптимальное содержание никеля в покрытии, обеспечивающее его максимальную коррозионную стойкость при сохранении электрохимического характера защиты стальной основы, равняется 12-14 % масс. [150].

По литературным данным, в качестве лиганда в щелочном электролите для осаждения цинк-никелевого сплава могут быть использованы аминокислотосодержащие органические соединения. Согласно литературным данным, логарифм констант устойчивости цинкатного комплекса  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  в щелочной среде может принимать значения 15-16 в зависимости от концентрации щелочи, а никель, не являясь амфотерным металлом, с ионами  $\text{OH}^-$  комплексы не образует. Имеются сведения о том, что прочность комплексов цинка и никеля с компонентами полиэтиленполиамины (ПЭПА) соответствует  $\lg\beta$ :  $[\text{NiL}_2]$  18-20;  $[\text{ZnL}_2]$  12-14 [151]. Сравнение прочности приведенных комплексов позволяет предположить, что при осаждении сплава цинк-никель из щелочного электролита никель будет разряжаться из аминного, а цинк – из цинкатного комплексов, при этом разряд никеля будет затруднен в большей степени, чем цинка, что позволит получать сплав с невысоким содержанием более положительного металла [150].

Было исследовано влияние мольного отношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  и  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$  в растворе на внешний вид покрытия и содержание никеля в нем (рисунки 3.1-3.6).

Как видно из приведенных на рисунках 3.2, 3.4, 3.6 данных, при температуре  $22 \pm 3$  °С покрытия хорошего качества, удовлетворяющие требованиям по содержанию никеля (12-14 %), осаждаются при отношениях  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  и  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  в электролите, равном 2,3 и 0,6 соответственно. Суммарная концентрация ионов металлов при этом составляет 0,2 моль/л [150].

Анализ внешнего вида цинк-никелевых покрытий, осажденных с использованием ячейки Хулла ( $I = 1$  А/дм<sup>2</sup>), показал, что во всех случаях со снижением концентрации полиэтиленполиамины увеличивается область, в которой осаждаются матовые покрытия (рисунки 3.1, 3.3). При увеличении содержания цинка в растворе матовые покрытия осаждаются и при высокой катодной плотности тока, а при

концентрации цинка в растворе 0,2 моль/л – в зонах катодной плотности тока  $>6,0 \text{ А/дм}^2$  наблюдается зона подгара (рисунок 3.5).

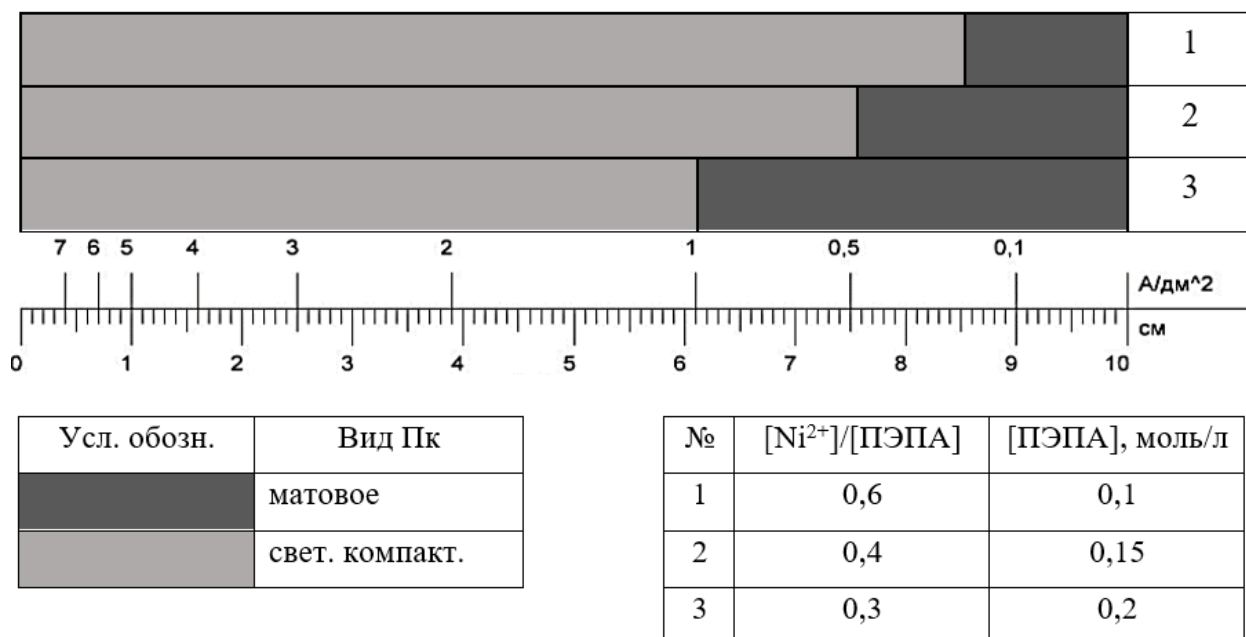
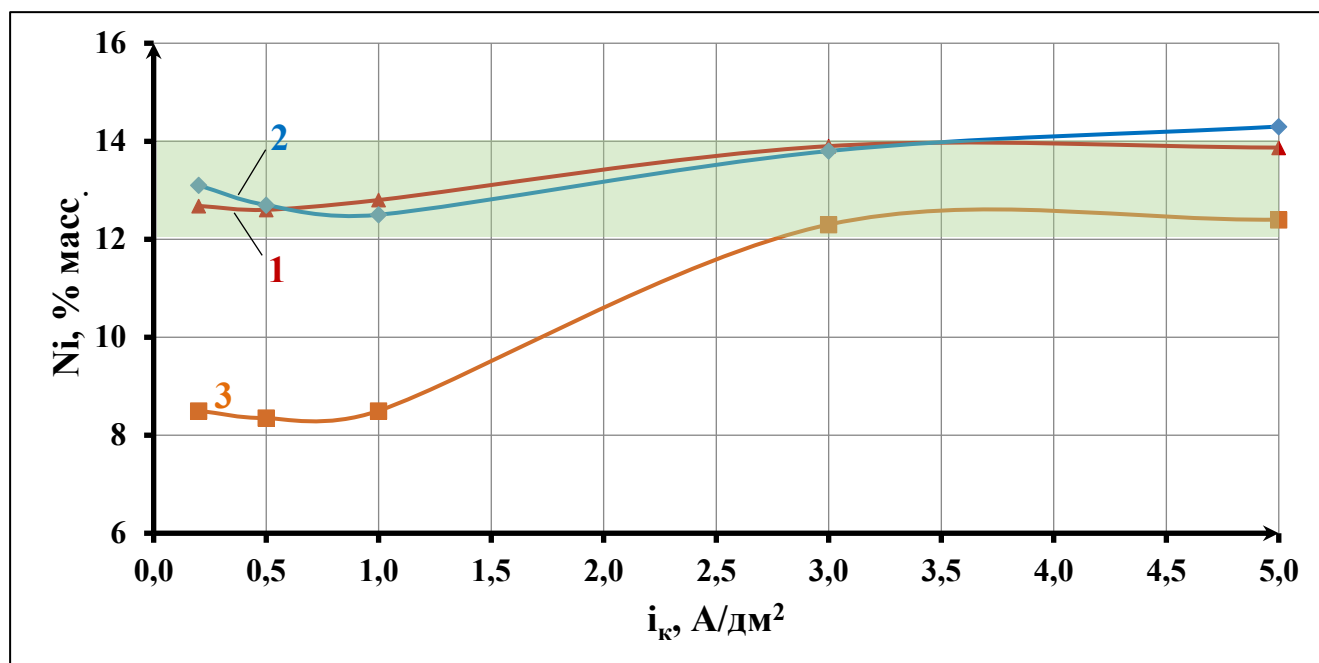


Рисунок 3.1 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  1,7 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,1;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)



$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$ : 1 – 0,6; 2 – 0,4; 3 – 0,3

Рисунок 3.2 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ , равном 1,7 и различных  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  в растворе

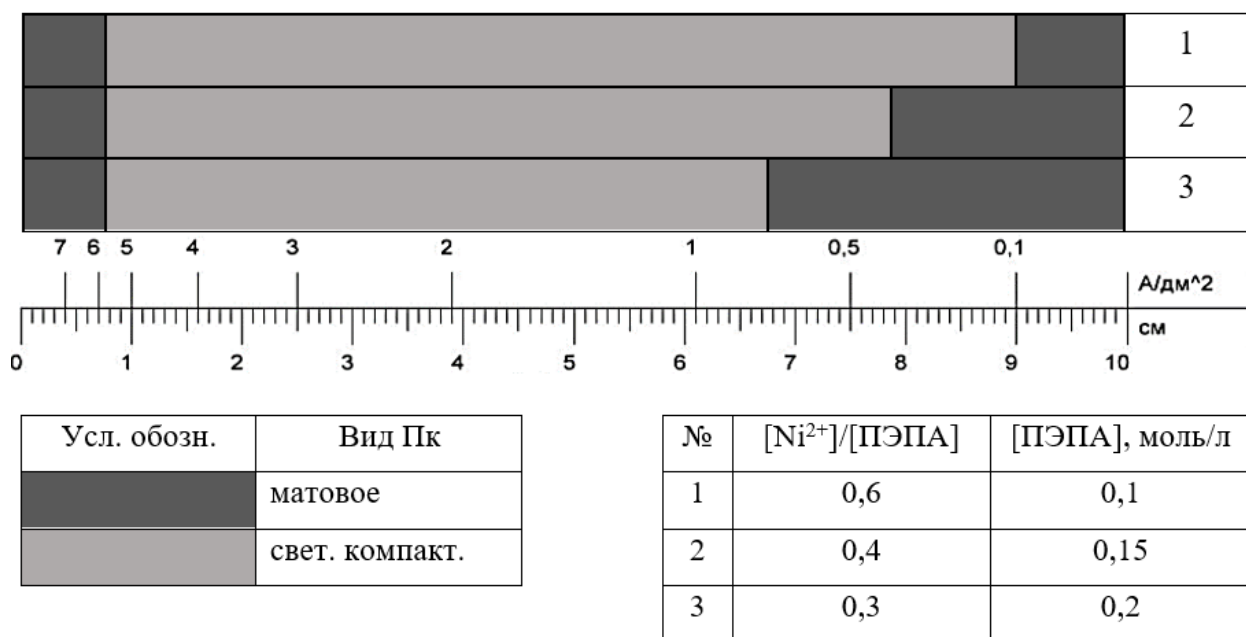
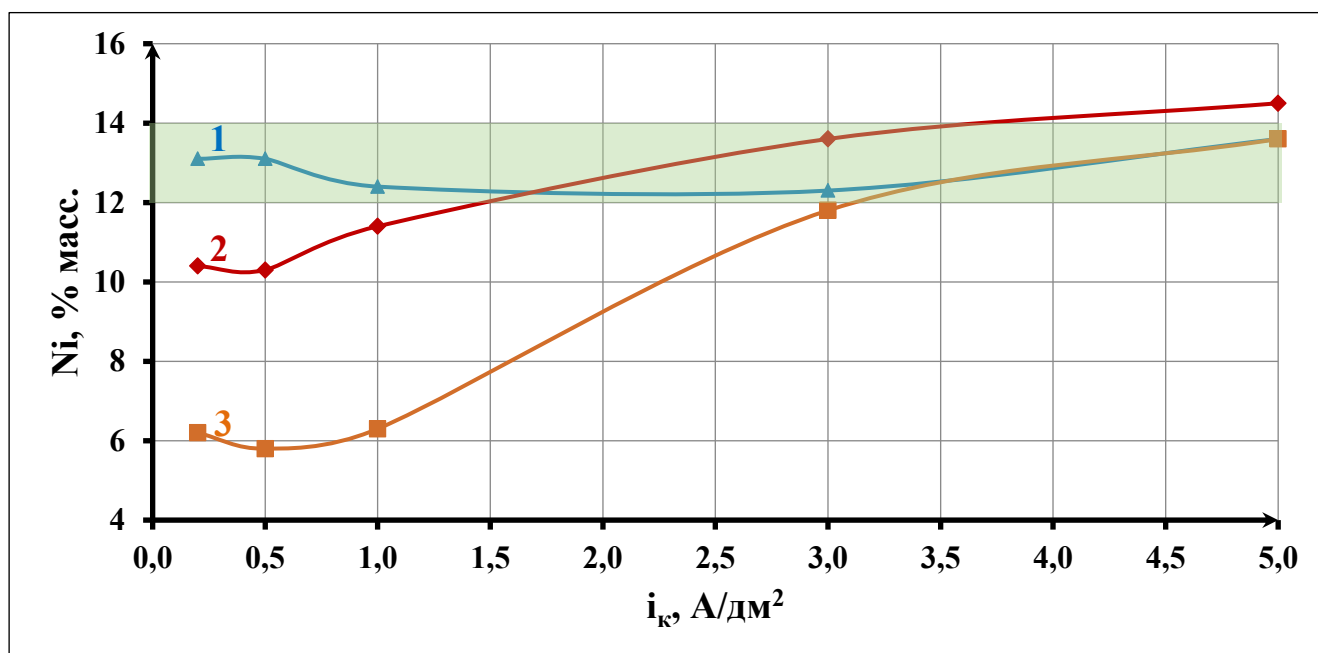


Рисунок 3.3 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при молярном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  2,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)



$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$ : 1 – 0,6; 2 – 0,4; 3 – 0,3

Рисунок 3.4 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  в растворе, равном 2,3, и различном  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$



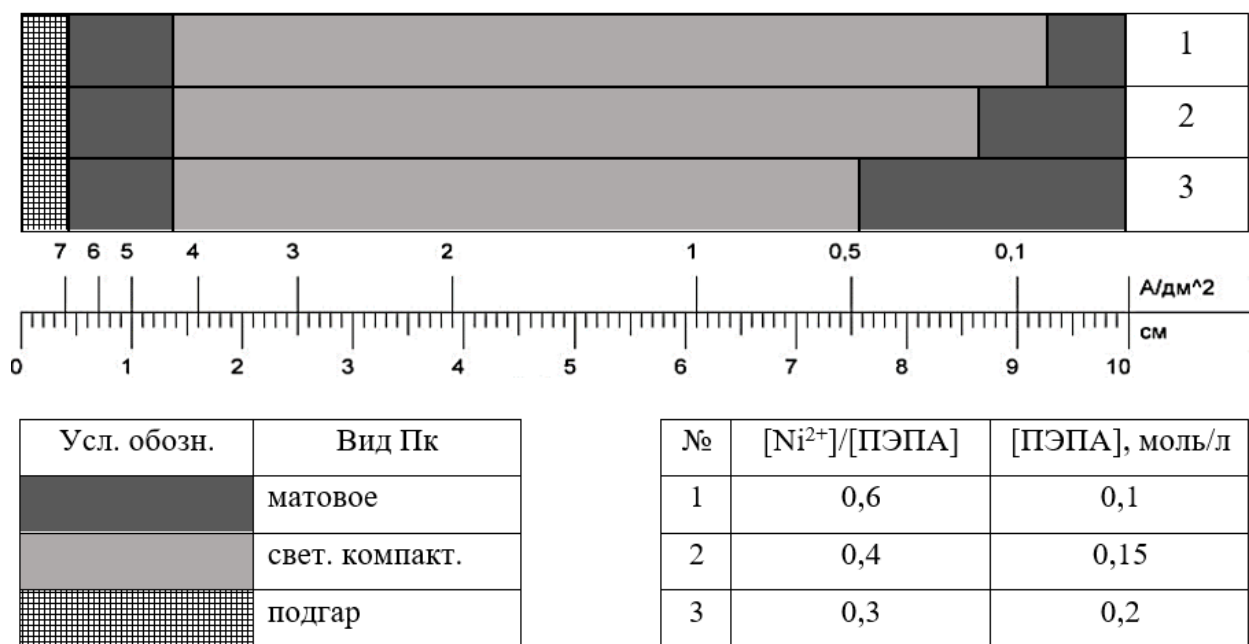
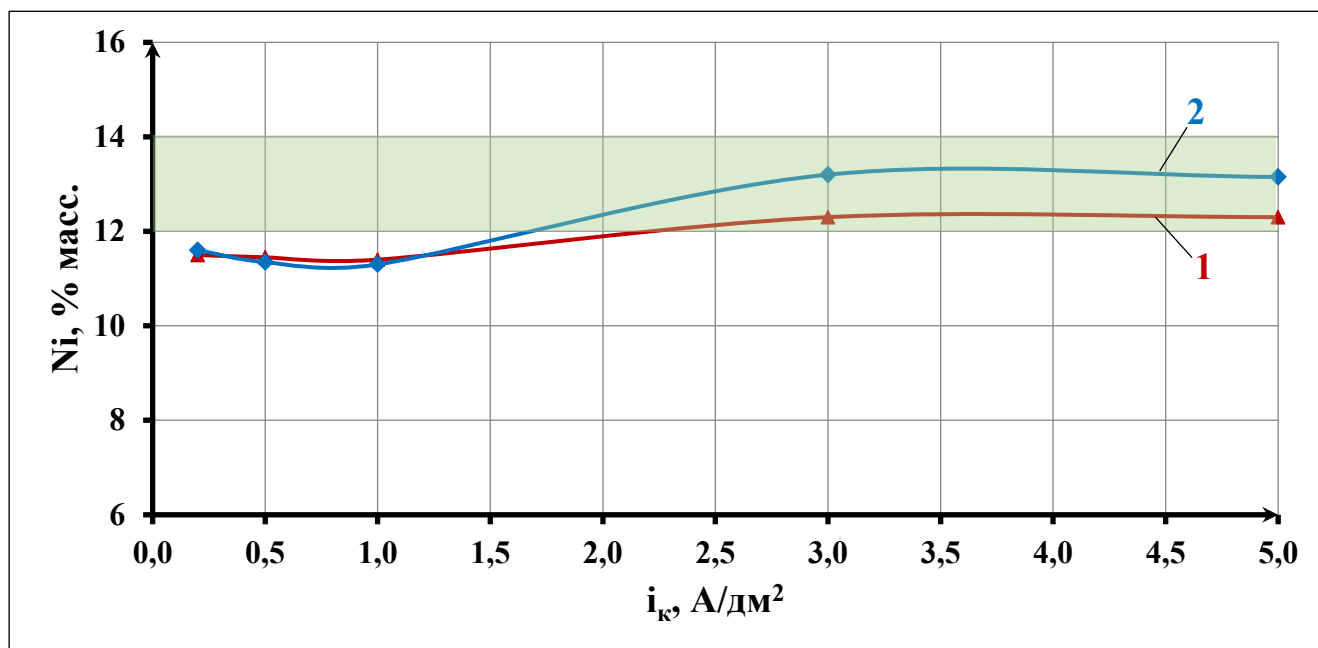


Рисунок 3.5 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  3,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,2;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)



$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПАЭПА}]$ : 1 – 0,6; 2 – 0,4

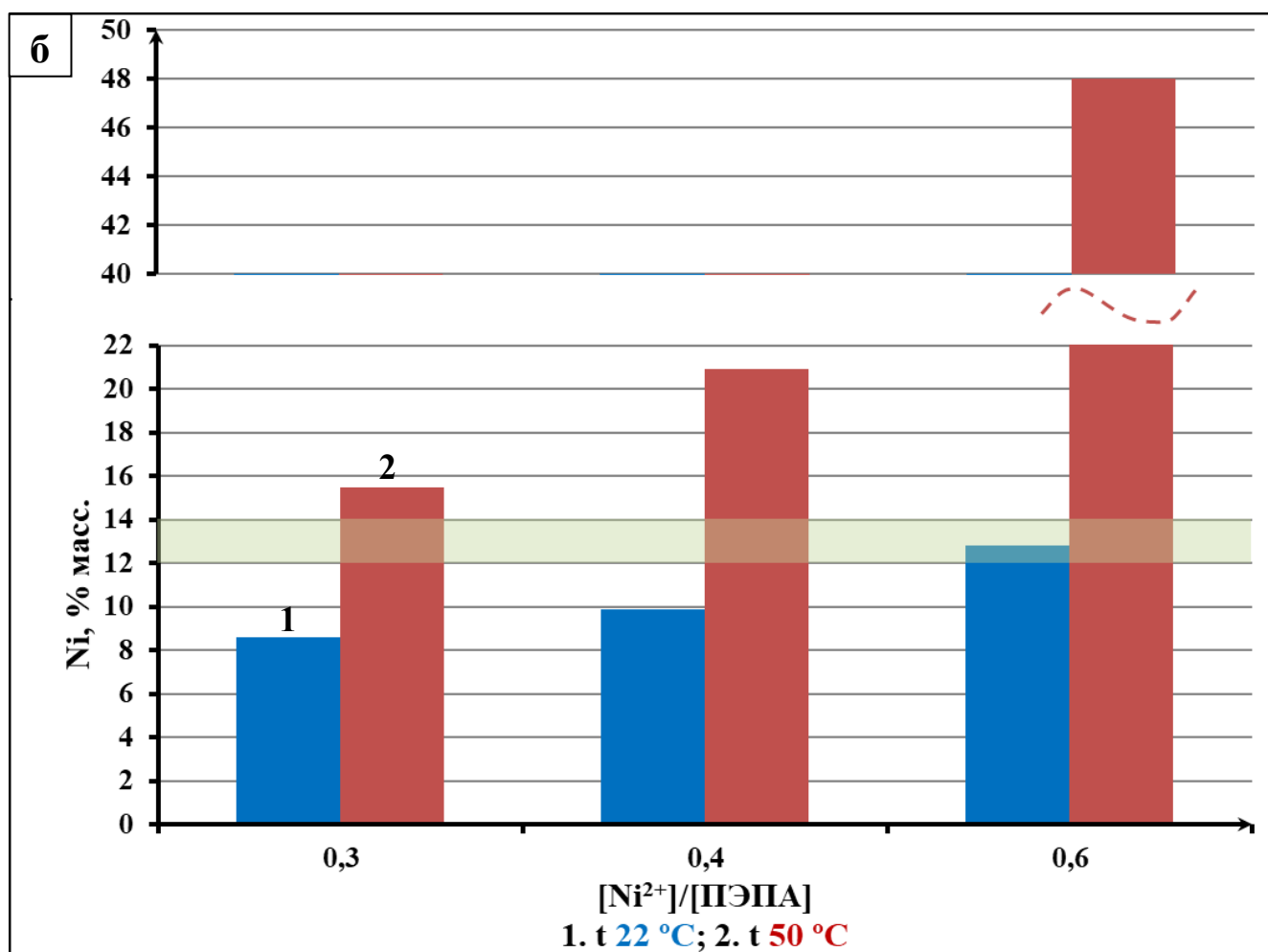
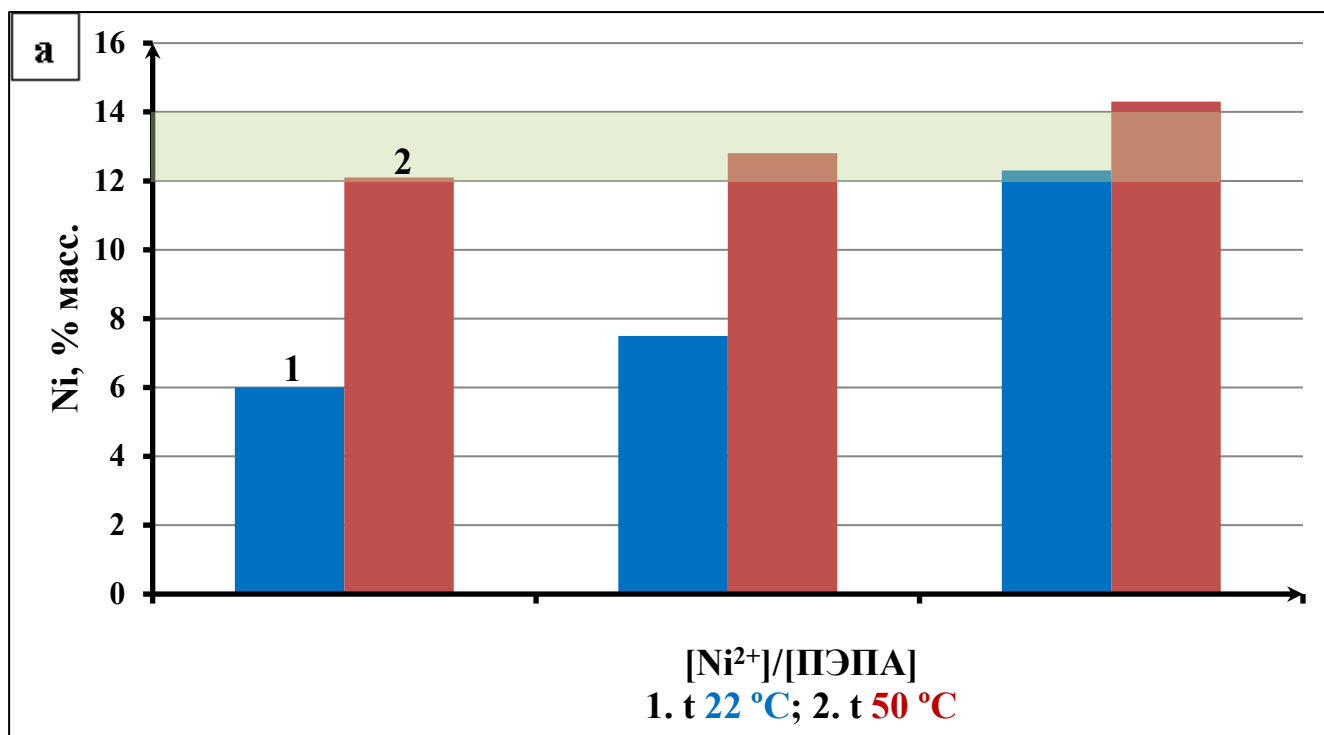
Рисунок 3.6 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  в растворе, равном 3,3, и различном  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПАЭПА}]$

На рисунке 3.7 приведена зависимость состава сплава от мольного отношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  в растворе при суммарном содержании ионов металлов в растворе 0,1 и 0,2 моль/л (рисунок 3.7 а и б соответственно) с сохранением отношения  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  2,3 при температуре 22 и 50 °С. Пунктирными линиями на рисунке выделена область значений содержания никеля в покрытии (12-14%), отвечающая его наилучшим коррозионным характеристикам. Видно, что во всех случаях с ростом отношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  в растворе содержание никеля в покрытии возрастает, что, по-видимому, объясняется (с учетом правила Ле-Шателье) снижением устойчивости комплексов по мере снижения количества свободного лиганда [150].

Это косвенно подтверждается более существенным возрастанием содержания никеля в покрытии с ростом отношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  в растворе с суммарным содержанием ионов металлов 0,2 моль/л, т.е. в более концентрированном по ионам никеля растворе.

Наблюдаемое во всех случаях увеличение содержания никеля в сплаве при нагревании раствора до 50 °С связано, вероятнее всего, с тем, что при увеличении температуры, как известно, процесс электрохимического восстановления никеля облегчается, что не характерно для процесса электровосстановления цинка. Кроме того, согласно литературным данным, с увеличением температуры снижается устойчивость аминного комплекса никеля, что также способствует увеличению содержания никеля в сплаве.

При мольном отношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  2,3 при температуре 22 °С покрытия, содержащие 12-14 масс. % никеля, осаждаются при отношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  0,6 как при суммарном содержании ионов металлов 0,1, так и 0,2 моль/л. При температуре 50 °С покрытия требуемого состава осаждаются в более широком интервале отношений  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  (0,3; 0,4 и 0,6), но лишь при суммарном содержании ионов металлов в растворе 0,1 моль/л [150].



Суммарное содержание металлов в растворе, моль/л: а – 0,1; б – 0,2

Рисунок 3.7 – Зависимость содержания Ni в Пк от температуры при  $[Ni^{2+}]/[ПЭПА]$  0,3, 0,4 и 0,6 в растворе, и различном суммарном содержании металлов в растворе

Приведенные на рисунке 3.8 диаграммы свидетельствуют о том, что с ростом температуры раствора катодный выход по току существенно снижается во всем исследованном интервале отношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$ , причем это снижение тем больше, чем меньше содержание лиганда в растворе. Это связано с более низким перенапряжением выделения водорода на никеле (по сравнению с цинком), содержание которого в сплаве возрастает с ростом отношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  в растворе. При суммарном содержании ионов металлов в растворе 0,1 моль/л диаграммы имеют аналогичный характер [150].

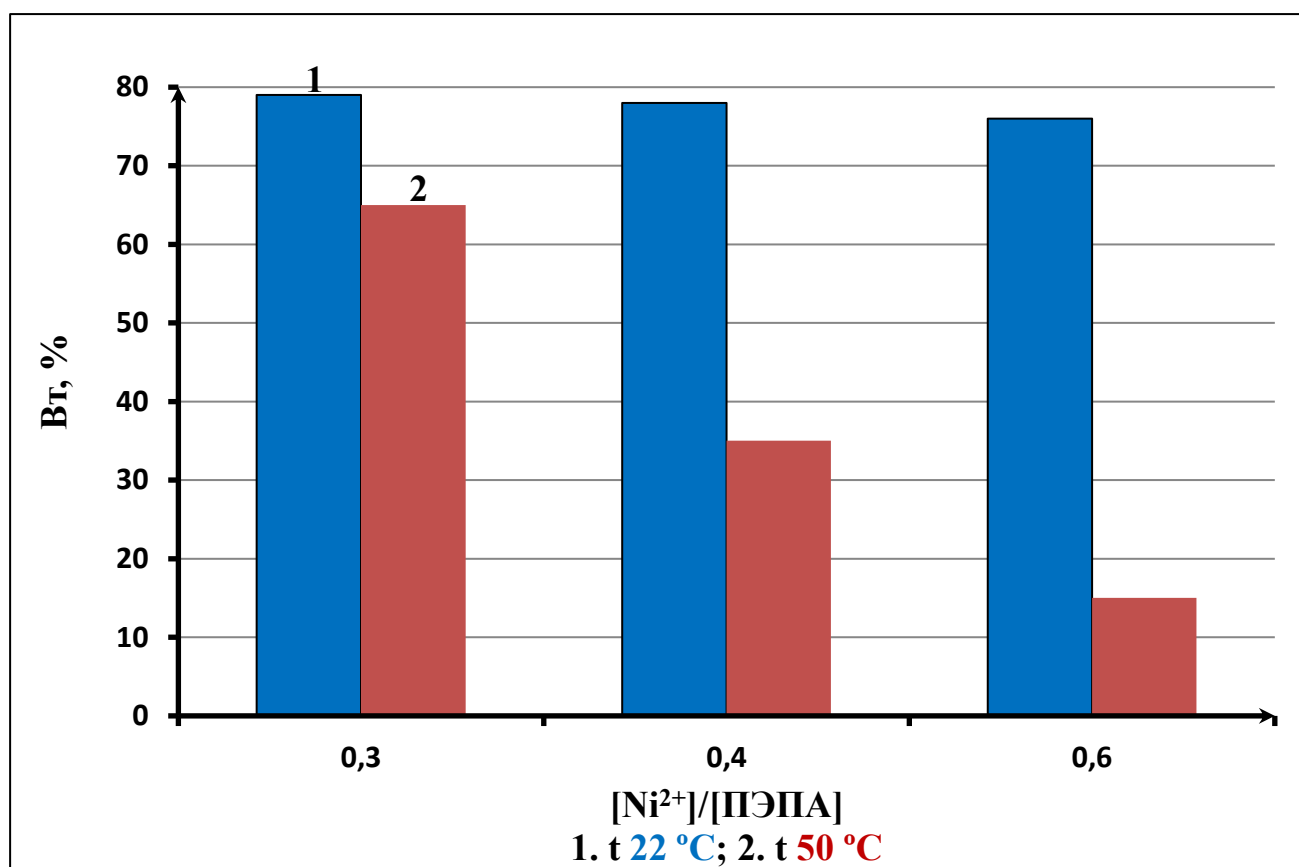


Рисунок 3.8 – Зависимость ВТ от  $t$  при  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  0,3, 0,4 и 0,6 в растворе, и суммарном содержании металлов в растворе, моль/л – 0,2

Учитывая, что требуемые состав и качество покрытия удастся достичь при температуре электролита 22 °C, а нагревание раствора не только не дает технологически значимых преимуществ, а, напротив, приводит к снижению эффективности процесса за счет снижения катодного выхода по току и дополнительных затрат на электроэнергию, дальнейшие исследования проводились при температуре 22 °C [150].

Следует отметить, что вышеприведенные эксперименты были проведены при катодной плотности тока  $1,0 \text{ А/дм}^2$ .

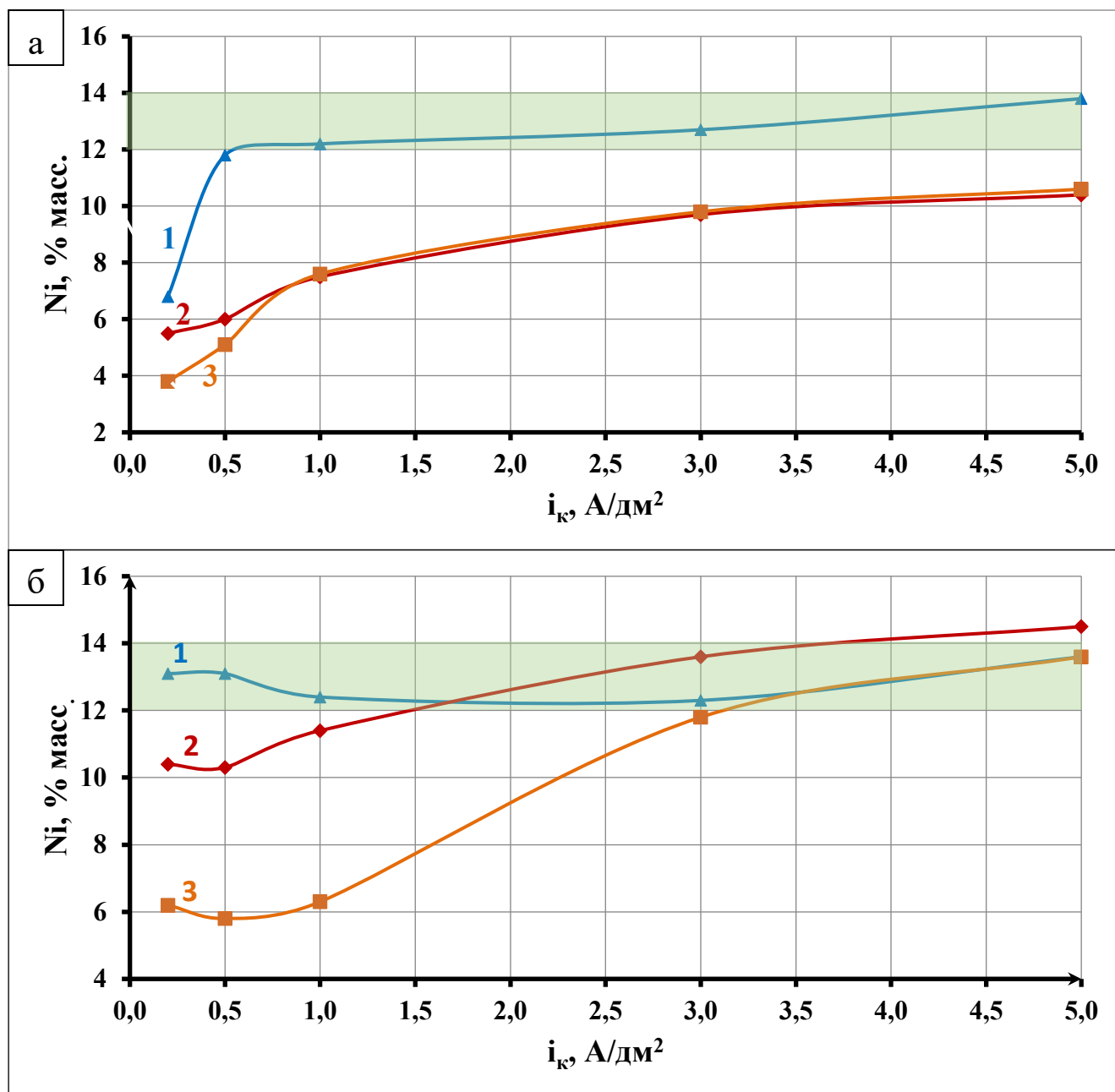
Далее была исследована зависимость состава сплава и выхода по току от катодной плотности тока.

Приведенные на рисунке 3.9 результаты показывают, что при суммарном содержании ионов никеля и цинка в растворе, равном  $0,1 \text{ моль/л}$ , и отношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$ , равном  $0,6$ , сплавы с содержанием  $12\text{-}14 \text{ масс. \%}$  никеля осаждаются в интервале плотностей тока:  $1,0\text{--}5,0 \text{ А/дм}^2$  (рисунок 3.9 а). При увеличении суммарного содержания ионов металлов в растворе до  $0,2 \text{ моль/л}$  диапазон допустимых плотностей тока расширяется в сторону низких значений и составляет:  $0,2\text{--}5,0 \text{ А/дм}^2$  (рисунок 3.9 б).

Поскольку на сложнопрофилированном изделии реализуется весь диапазон плотностей тока, и на дальних от анода участках поверхности этого изделия могут реализовываться экстремально низкие плотности тока (до  $0,2 \text{ А/дм}^2$ ), за оптимальный следует выбрать электролит с мольным отношением  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$   $0,6$  и суммарной концентрацией металлов  $0,2 \text{ моль/л}$ . Наблюдаемое постоянство состава сплава в широком диапазоне рабочих плотностей тока электролита является позитивным технологическим фактором, который обеспечит равномерность химического состава сплава и, следовательно, его физико-механических свойств на поверхности сложнопрофилированного изделия.

Как видно из приведенных на рисунке 3.10 зависимостей, с ростом катодной плотности тока в рабочем диапазоне выход по току снижается от  $100$  до  $60 \text{ \%}$  или от  $80$  до  $30 \text{ \%}$  в зависимости от общего содержания ионов металлов в растворе. Такой характер зависимости катодного выхода по току от плотности тока, как известно, способствует равномерности распределения покрытия по толщине на сложнопрофилированной основе.

С учетом полученных результатов были выбраны оптимальные состав электролита и параметры процесса осаждения цинк-никелевого покрытия, содержащего  $12\text{-}14 \text{ \% масс. Ni}$  [150].



Суммарное содержание металлов в растворе, моль/л: а – 0,1; б – 0,2

Рисунок 3.9 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$  в растворе, равном 0,4,  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  в растворе, равном: 1 – 0,6; 2 – 0,4; 3 – 0,3, и различном суммарном содержании металлов в растворе

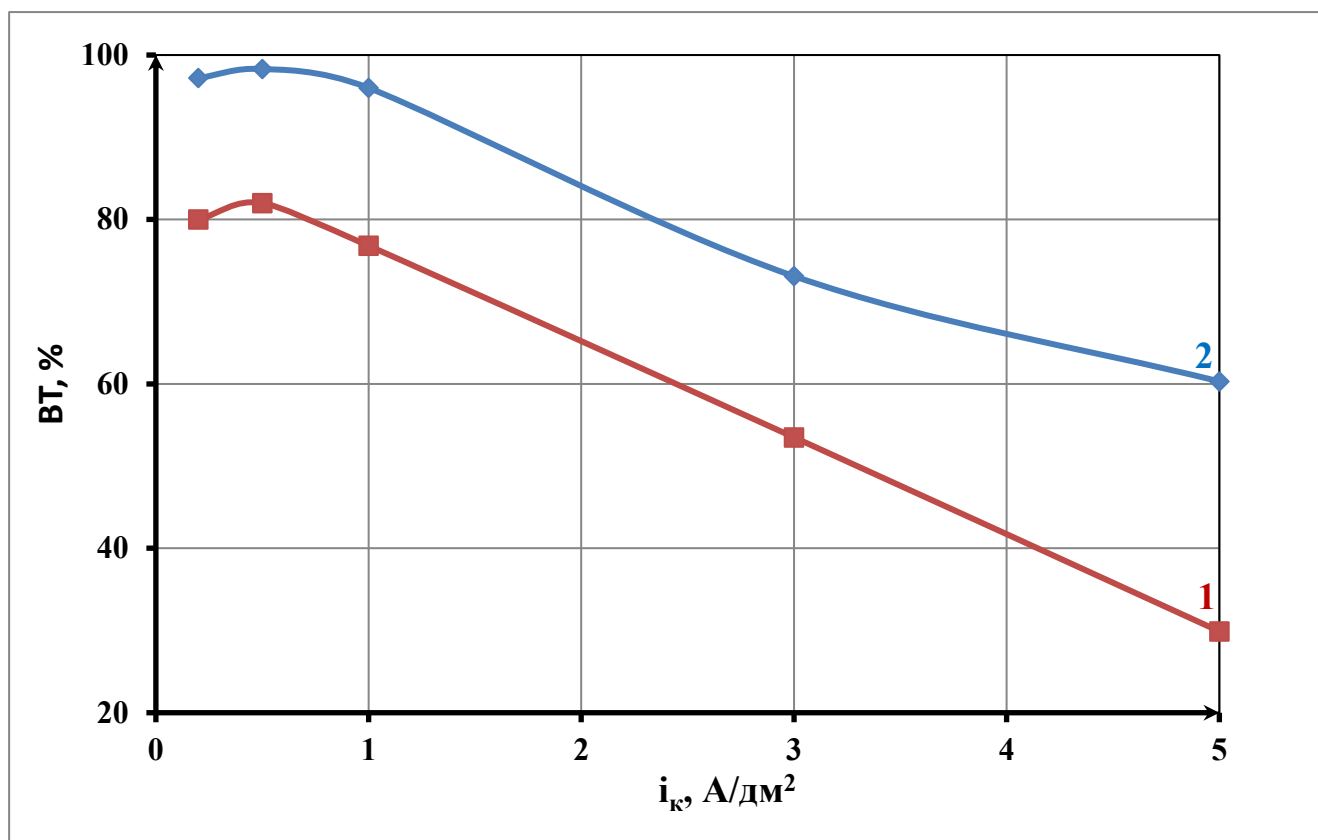


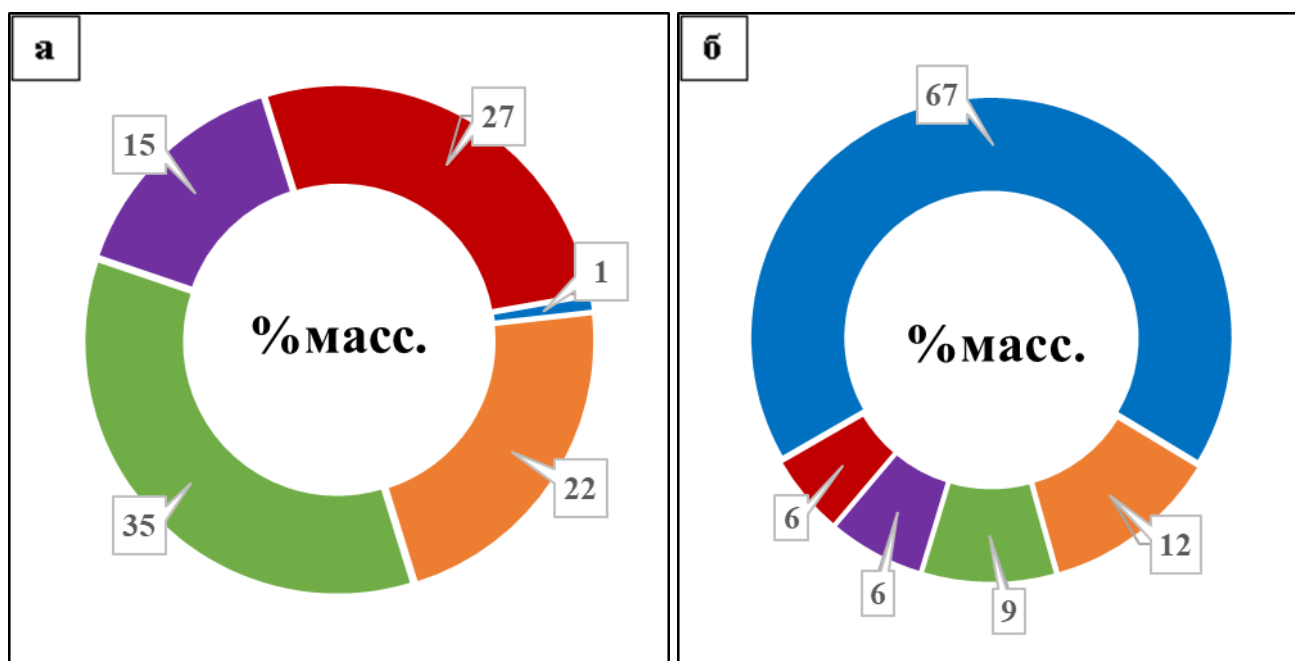
Рисунок 3.10 – Зависимость ВТ от  $i_k$  при  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПЭПА}]$  0,6 в растворе и различном суммарном содержании металлов в растворе, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,2

Однако в ходе экспериментов было выявлено, что разработанный электролит на основе полиэтиленполиамина обладает существенным недостатком, который делает невозможным его внедрение в промышленность. Результаты экспериментов показали, что при переходе на новую товарную партию ПЭПА результаты процесса электроосаждения зачастую не воспроизводятся.

По всей видимости, этот факт объясняется различиями в соотношении содержания компонентов в различных партиях товарного продукта и связан со сложностями соблюдения параметров процесса синтеза полиэтиленполиамина и/или с непостоянством состава исходного сырья, используемого производителями.

Анализ результатов исследований методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хромато-масс-спектрометрии составов двух различных товарных партий комплексообразующего компонента электролита (ПЭПА) показал существенное различие в соотношении содержания компонентов в них.

Как видно из приведенных на рисунке 3.11 данных, состав I партии ПЭПА представлен, в основном, линейными полиаминами ПА3 и ПА5, полиаминами циклического строения и тяжелолетучими соединениями (99 % масс.). Доля легколетучих полиаминов не превышает 1 % масс. В составе II партии ПЭПА выше доля более летучих соединений (67 % масс.), а содержание ПА3, ПА5, ПА циклического строения, а также тяжелолетучих полиаминов не превышает 33 % масс.



а – партия I; б – партия II

Рисунок 3.11 – Состав товарных партий ПЭПА

Таким образом, разработанный процесс электроосаждения цинк-никелевого сплава из электролита на основе ПЭПА может быть внедрен в промышленность только с усовершенствованием существующих производств и достижением стабильного состава выпускаемых партий продукта [152].

С учетом этого факта была исследована возможность использования в качестве лиганда индивидуальных соединений, входящих в состав товарного продукта ПЭПА, в частности полиаминов линейного строения (ПА3, ПА4 и ПА5) и аминоспиртов (АС1 и АС2), как по отдельности, так и в различном их сочетании в электролите.

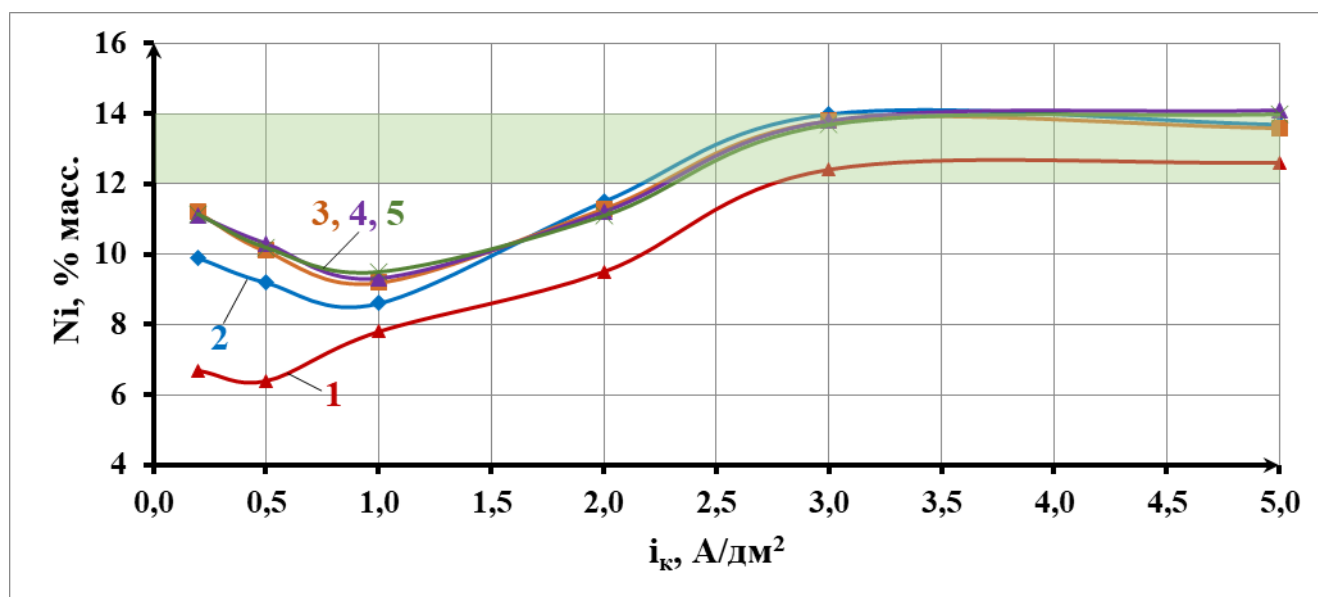


### 3.1.3 Исследование растворов на основе полиаминов и аминокислот

#### 3.1.3.1 Электролит на основе полиамина ПА3

В качестве базового раствора был выбран электролит с комплексообразующим компонентом на основе органического аминокислосодержащего соединения с молекулярной массой, не превышающей 1000 единиц, из класса линейных полиаминов ПА3 (индивидуальное соединение) следующего состава (моль/л):  $\text{Zn}^{2+}$  (в виде  $\text{ZnO}$ ) 0,14;  $\text{NaOH}$  2,81;  $\text{Ni}^{2+}$  (в виде  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0,06; ПА3 0,24-0,96.

Исследовано влияние соотношения молярных концентраций  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}]$  на состав сплава (рисунок 3.12) и внешний вид покрытия (Пк) (рисунок 3.13) от катодной плотности тока.

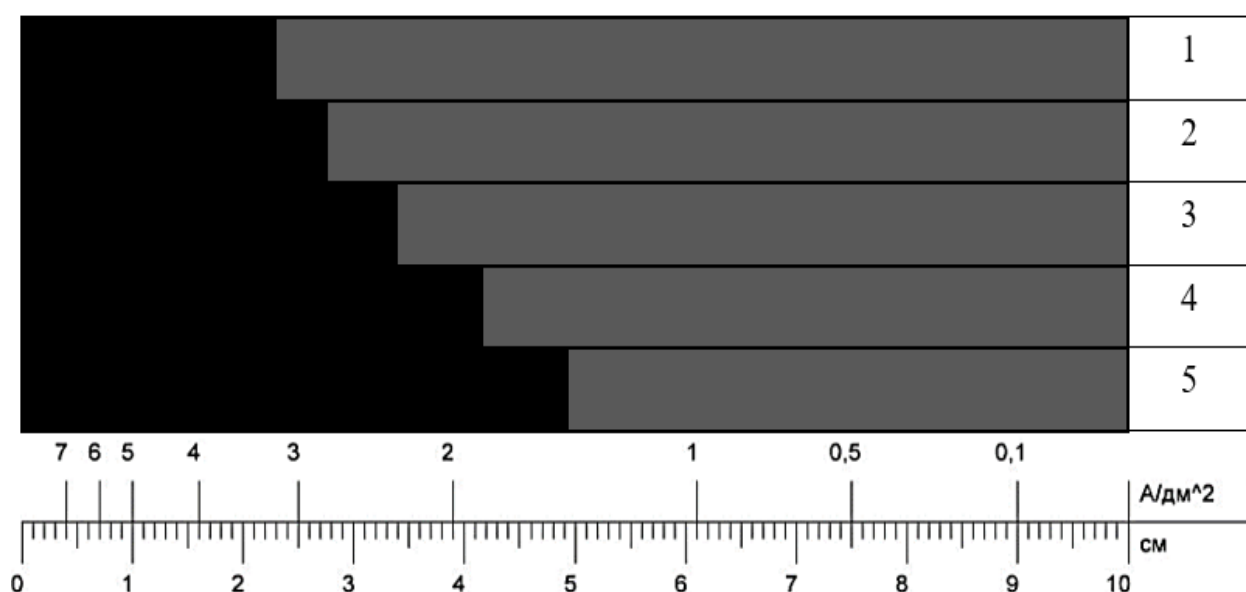




$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}]$ : 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.12 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,06$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$  и различном молярном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}]$  в растворе

Можно заметить, что с уменьшением молярного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}]$  от 1:4 до 1:8 содержание никеля в сплаве возрастает во всем исследованном диапазоне плотностей тока. При дальнейшем увеличении содержания ПА3 в растворе содержание никеля в покрытии возрастает в диапазоне плотностей тока 0,2-1,5

$\text{А/дм}^2$ , после чего содержание никеля в покрытии практически не зависит от концентрации лиганда в растворе. Оптимального состава сплава удастся добиться только на высоких плотностях тока, а именно в диапазоне  $3,0-5,0 \text{ А/дм}^2$ . Все покрытия, полученные из данных электролитов, имеют неудовлетворительный внешний вид, причем область, в которой осаждаются глубоко матовые покрытия, при увеличении концентрации лиганда в растворе расширяется в сторону низких значений плотности тока.



Усл. обозн.	Вид Пк
	глуб. матовое
	матовое

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПАЗ}]$	$[\text{ПАЗ}]$ , моль/л
1	1:4	0,24
2	1:8	0,48
3	1:10	0,6
4	1:12	0,72
5	1:16	0,96

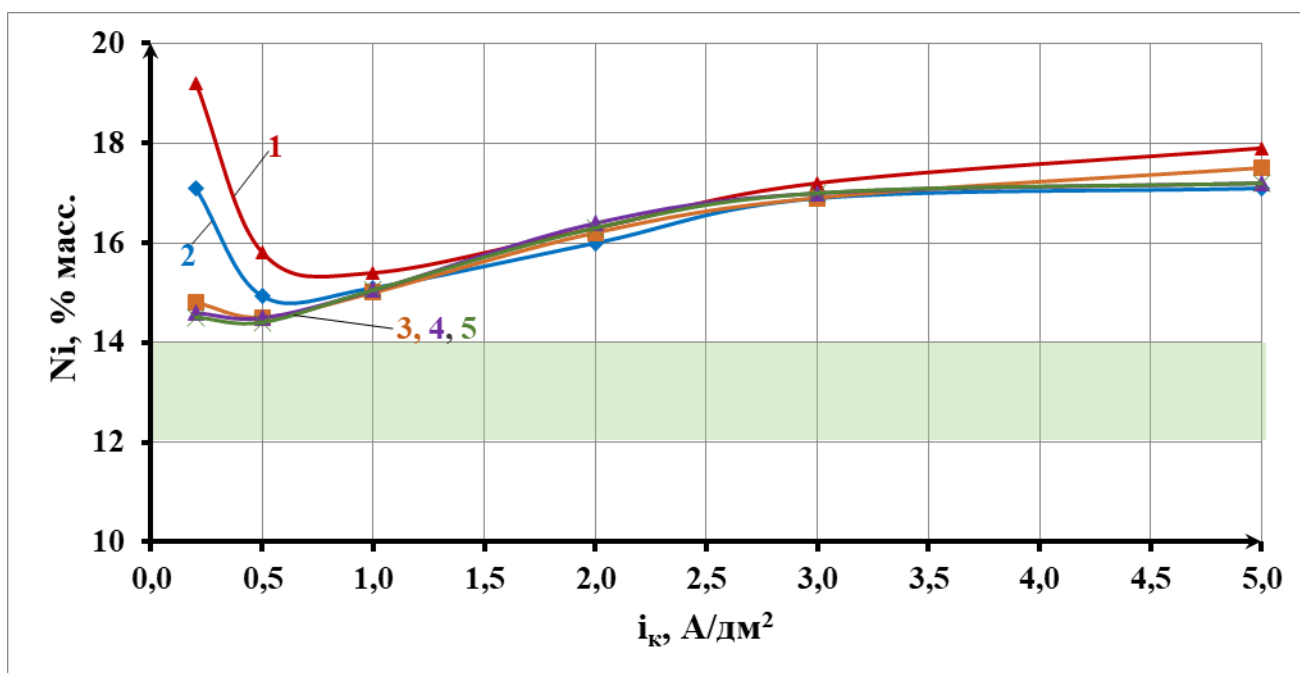
Рисунок 3.13 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  2,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)

Ввиду низкого содержания никеля в покрытиях, полученных в диапазоне плотностей тока от 0,2 до  $2,0-2,5 \text{ А/дм}^2$ , увеличение концентрации ионов цинка в растворе нецелесообразно, поскольку оно приведет к уменьшению содержания никеля в осаждающемся покрытии. Понижение концентрации ионов цинка в

растворе также не рассматривалось, поскольку оно послужит причиной снижения содержания никеля в покрытиях, получаемых при высоких плотностях тока (от 3,0 А/дм<sup>2</sup> до 5,0 А/дм<sup>2</sup>).

### 3.1.3.2 Электролит на основе полиамина ПА4

На рисунке 3.14 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 моль/л в растворе и катодной плотности тока.



$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$ : 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

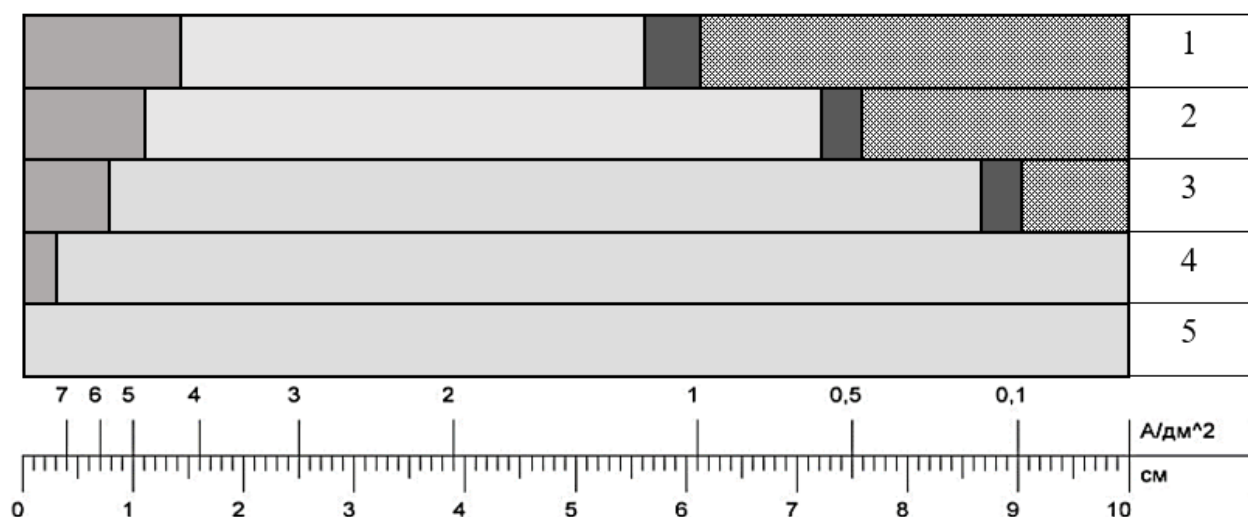
Рисунок 3.14 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,06$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  в растворе

Можно заметить, что с уменьшением мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  в электролите от 1:4 до 1:8 содержание никеля в сплаве снижается в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>. Дальнейший рост [ПА4] в растворе приводит к снижению содержания никеля в покрытии в очень узком диапазоне низких плотностей тока (0,2-0,5 А/дм<sup>2</sup>), после чего при повышении плотности тока до 5,0 А/дм<sup>2</sup> мольное соотношение  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  в растворе не влияет на содержание никеля в сплаве. Видно, что содержание никеля в покрытии остаётся постоянным

в диапазоне соотношений  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  1:10-1:16 (что соответствует содержанию  $[\text{ПА4}]$  от 0,6 до 0,96 моль/л) во всём диапазоне катодных плотностей тока, при этом содержание никеля увеличивается с ростом катодной плотности тока от 0,5 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>.

Следует отметить, что во всем диапазоне катодных плотностей тока (0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>) в электролите на основе ПА4 (с мольным соотношением  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  от 1:10 до 1:16) осаждаются защитные покрытия сплавом цинк-никель с содержанием никеля 14,5-17,5 масс. %, что несколько выше требуемых значений концентрации никеля в сплаве.

На рисунке 3.15 представлена диаграмма качества цинк-никелевых покрытий, осаждённых в электролите с использованием ПА4 с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 моль/л, на тестовом катоде ячейки Хулла.



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$	$[\text{ПА4}]$ , моль/л
1	1:4	0,24
2	1:8	0,48
3	1:10	0,6
4	1:12	0,72
5	1:16	0,96

Рисунок 3.15 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  2,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)

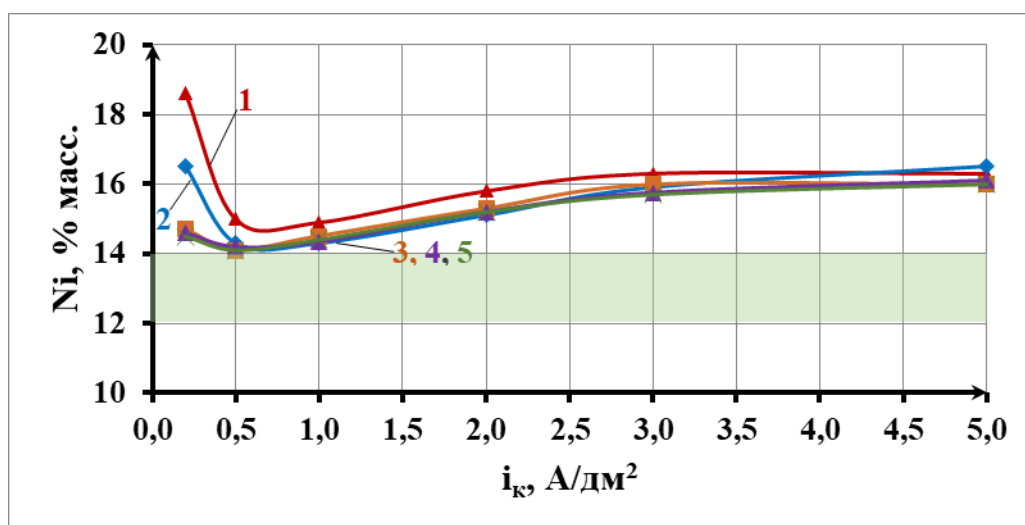
Как видно, в электролитах с использованием ПА4 в узком диапазоне плотностей тока осаждаются неоднородные покрытия, причём область неоднородных покрытий расширяется в сторону высоких плотностей тока с увеличением соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  в растворе от 1:10 до 1:4 (концентрации лиганда в растворе с 0,6 до 0,24 моль/л).

У покрытий, которые формируются в растворе с молярным соотношением  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  1:12 – 1:16, область неоднородных покрытий отсутствует, осаждаются равномерные полублестящие покрытия в широком диапазоне плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>.

Таким образом, в электролите с использованием ПА4 удаётся получать гальванические цинк-никелевые покрытия, удовлетворительные по внешнему виду, однако в указанном электролите при всех исследованных значениях молярных соотношений  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  покрытия с оптимальным содержанием никеля не осаждаются.

С целью снижения содержания никеля в сплаве концентрация ионов цинка в растворе была увеличена с 0,14 до 0,2 моль/л.

На рисунке 3.16 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от молярного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  (с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,2 моль/л в растворе) и катодной плотности тока.



$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$ : 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.16 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях в растворе, (моль/л):  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,06$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,20$ , и различном молярном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  в растворе

Следует отметить, что с ростом концентрации ионов цинка в растворе содержание никеля в сплаве несколько снижается, причём концентрация никеля в покрытии уменьшается более существенно в области высоких плотностей тока (3,0-5,0 А/дм<sup>2</sup>). В электролите с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,2 моль/л (с мольным соотношением  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  от 1:10 до 1:16) в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup> осаждаются покрытия, содержание никеля в которых составляет от 14 до 16 %, что не попадает в диапазон требуемых значений.

Таким образом, повышение концентрации ионов цинка в электролите не только не даёт желаемого результата по составу сплава, но и несколько ухудшает внешний вид покрытий – с полублестящего до светлого компактного, особенно в области высоких значений плотностей тока (рисунок 3.17).

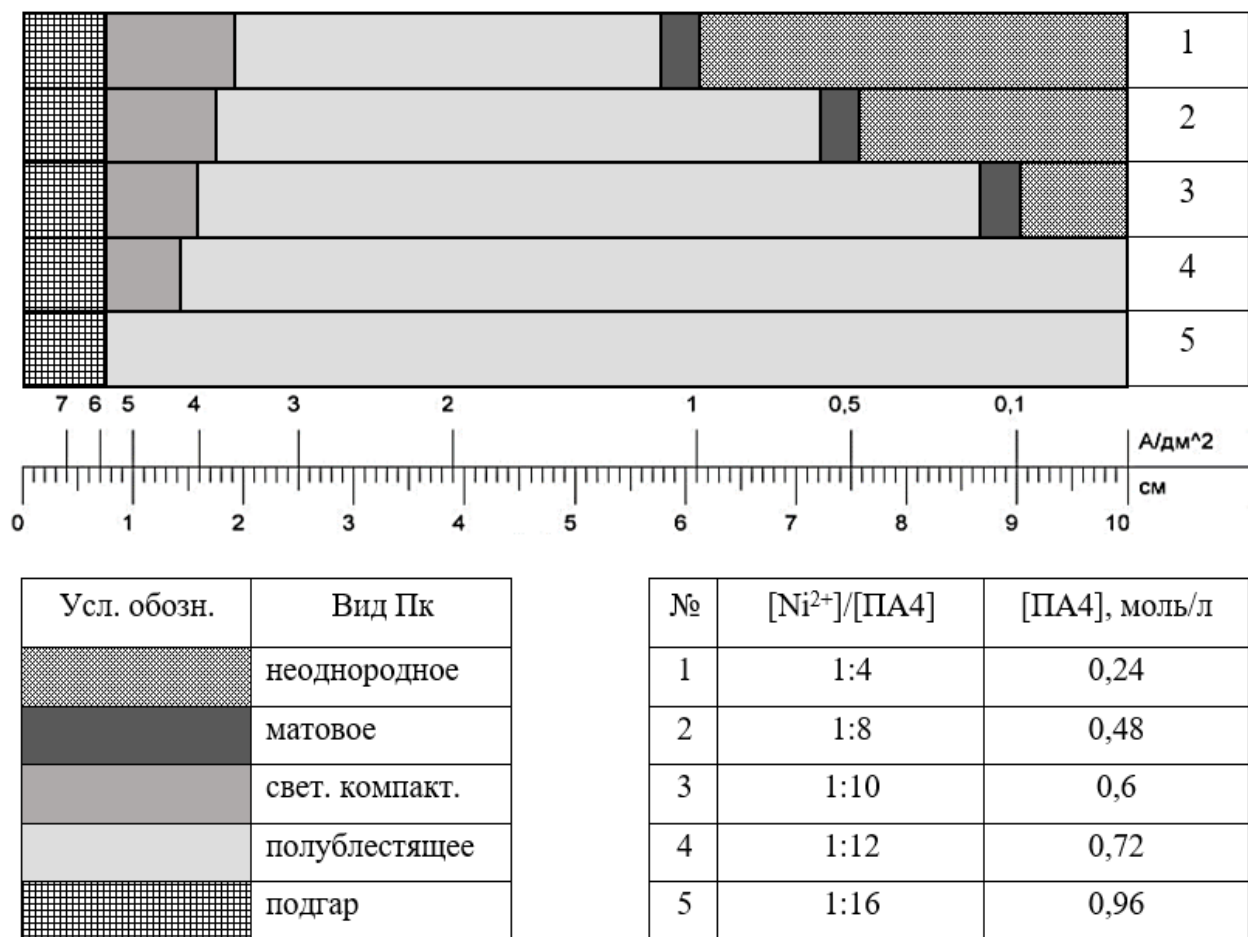


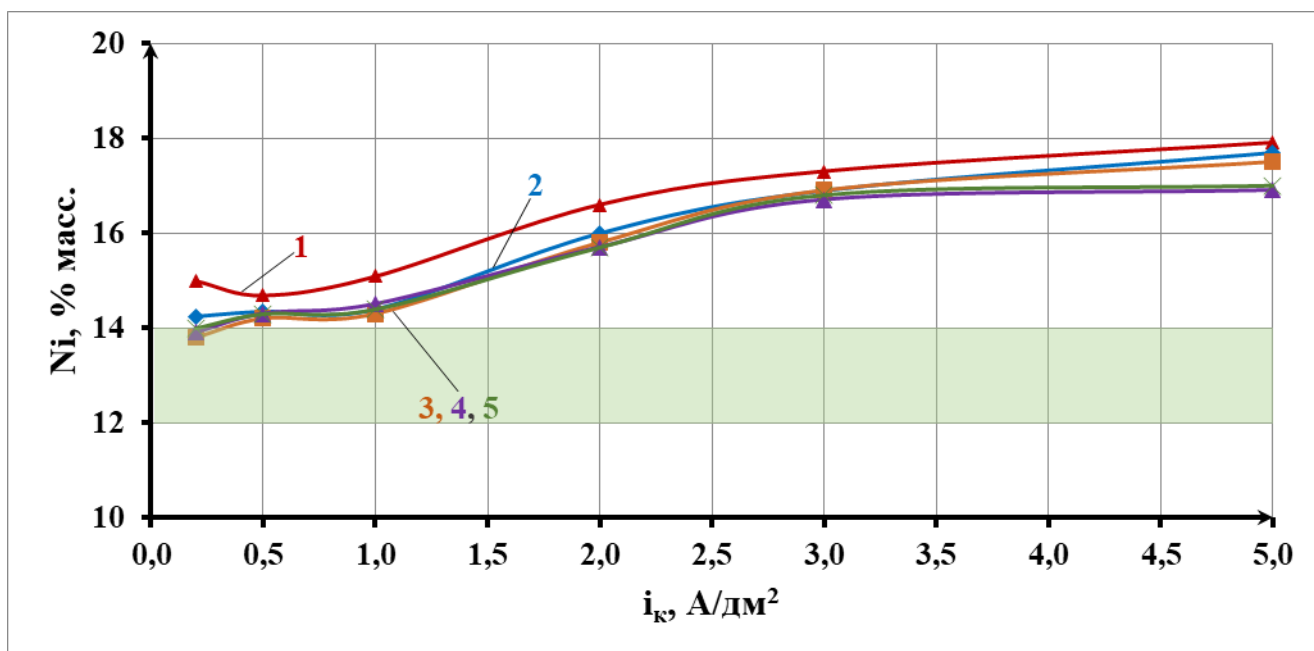
Рисунок 3.17 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  3,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,2;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)

Кроме того, при повышении концентрации ионов цинка в электролите на пластине ячейки Хулла появляется область подгара.

С целью снижения концентрации никеля в сплаве была исследована возможность снижения содержания никеля в растворе с 0,06 до 0,04 моль/л.

На рисунке 3.18 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,04 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 моль/л в растворе и катодной плотности тока.

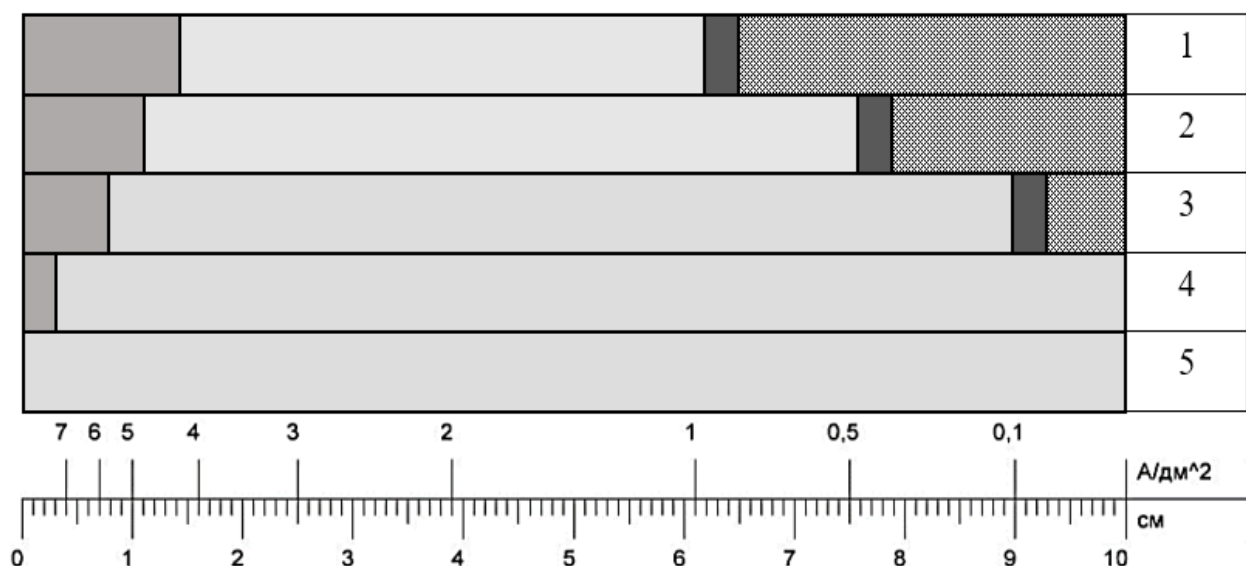
Видно, что с уменьшением концентрации ионов никеля в растворе содержание никеля в сплаве несколько снижается, причём концентрация никеля в покрытии снижается более существенно в диапазоне низких плотностей тока (0,2-1,5 А/дм<sup>2</sup>). В электролите с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,04 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 (с мольным соотношением  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  от 1:10 до 1:16) осаждаются покрытия с содержанием никеля от 14 до 17,5 % в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>, что не удовлетворяет требованиям по содержанию никеля в покрытии.



$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.18 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,04$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  в растворе

Диаграмма качества, представленная на рисунке 3.19, показывает, что внешний вид цинк-никелевых покрытий при снижении концентрации ионов никеля в растворе до 0,04 моль/л практически не изменяется.



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$	$[\text{ПА4}]$ , моль/л
1	1:4	0,16
2	1:8	0,32
3	1:10	0,4
4	1:12	0,48
5	1:16	0,64

Рисунок 3.19 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  3,5 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,04 моль/л)

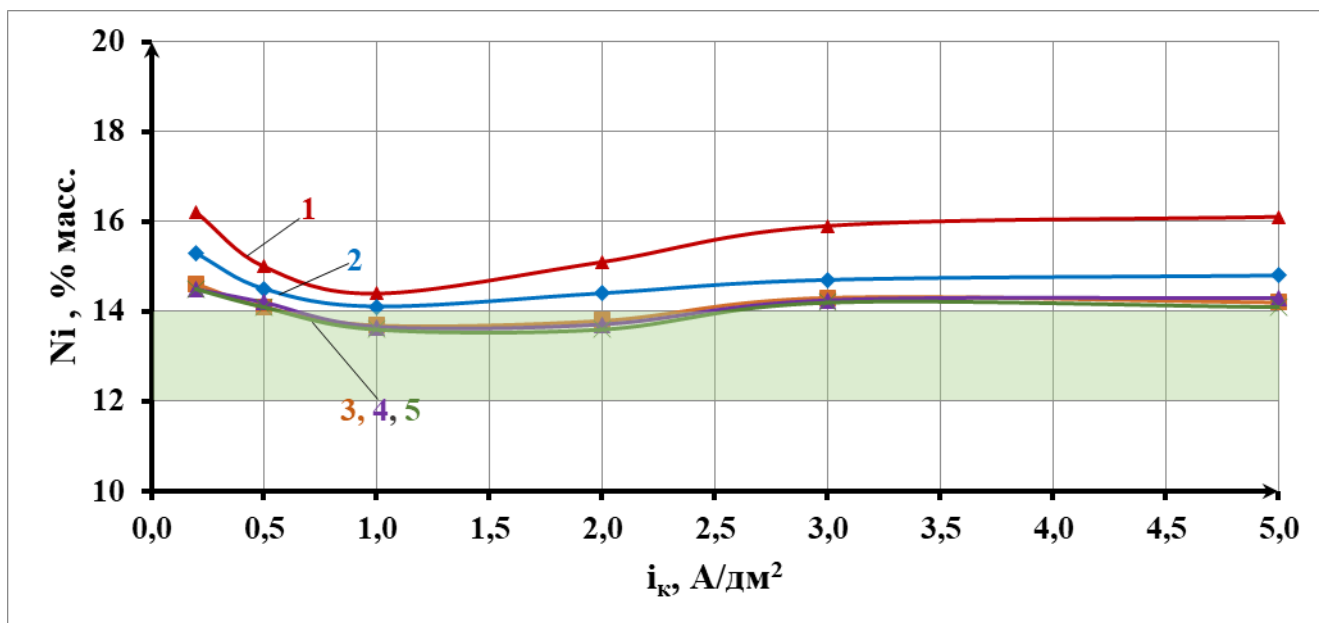
С целью снижения концентрации никеля в сплаве была исследована возможность снижения содержания никеля в растворе с 0,04 до 0,02 моль/л.

На рисунке 3.20 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 моль/л в растворе и катодной плотности тока.

Следует отметить, что уменьшение концентрации ионов никеля в растворе до 0,02 моль/л снижает содержание никеля в сплаве во всём исследованном диапазоне катодных плотностей тока (0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>). Полублестящие покрытия с оптимальным содержанием никеля (12-14 %) осаждаются в электролите, содержащем 0,6-0,96 моль/л ПА4 ( $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$  от 1:10 до 1:16), в достаточно узком



диапазоне плотностей тока от 0,2 до 2,5 А/дм<sup>2</sup>, и дальнейшее повышение плотности тока до 5,0 А/дм<sup>2</sup> приводит к увеличению содержания никеля в сплаве выше 14 %.



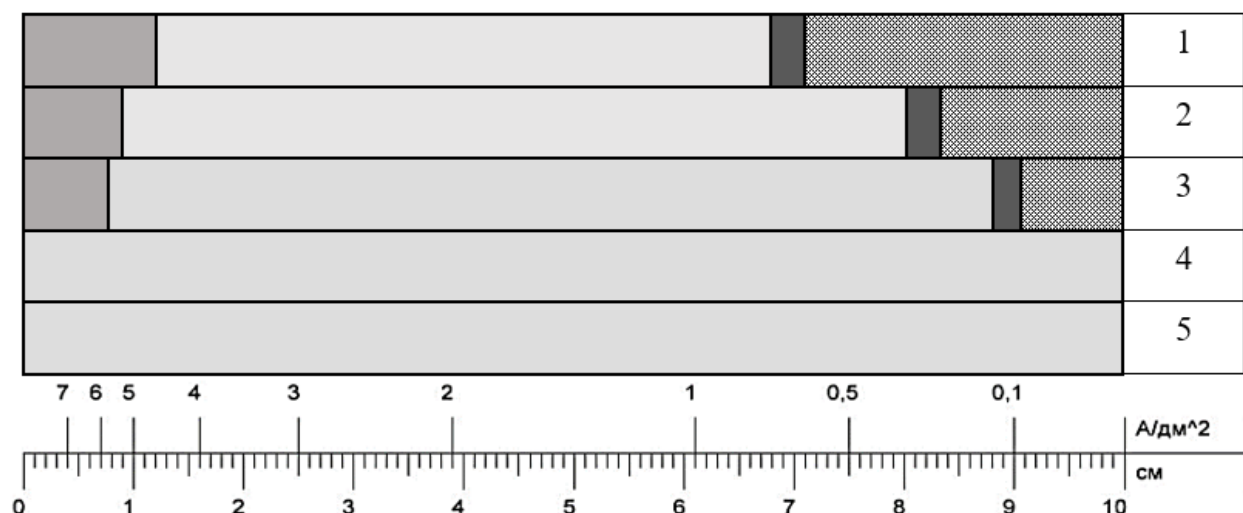
$[Ni^{2+}]/[ПА4]$ : 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16



Рисунок 3.20 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[Ni^{2+}] = 0,02$  и  $[Zn^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[Ni^{2+}]/[ПА4]$  в растворе

На рисунке 3.21 представлена диаграмма качества цинк-никелевых покрытий, осаждённых в этом электролите на тестовом катоде ячейки Хулла при концентрации  $[Ni^{2+}]$  0,02 и  $[Zn^{2+}]$  0,14 моль/л.

При одновременном повышении концентрации ионов цинка до 0,2 моль/л и снижении концентрации ионов никеля до 0,02 моль/л в электролите на основе полиамина ПА4 содержание никеля в осаждённых покрытиях несколько снижается в диапазоне средних и высоких плотностей тока (выше 2,5 А/дм<sup>2</sup>), однако диапазон катодных плотностей тока, в котором осаждаются покрытия с оптимальным составом, не изменяется и составляет 0,2-2,5 А/дм<sup>2</sup>.

Кроме того, увеличение концентрации ионов цинка в растворе приводит к расширению области подгара на тестовой пластине ячейки Хулла в сторону низких значений катодных плотностей тока.



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА4}]$	$[\text{ПА4}]$ , моль/л
1	1:4	0,08
2	1:8	0,16
3	1:10	0,2
4	1:12	0,24
5	1:16	0,32

Рисунок 3.21 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  7 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 моль/л)

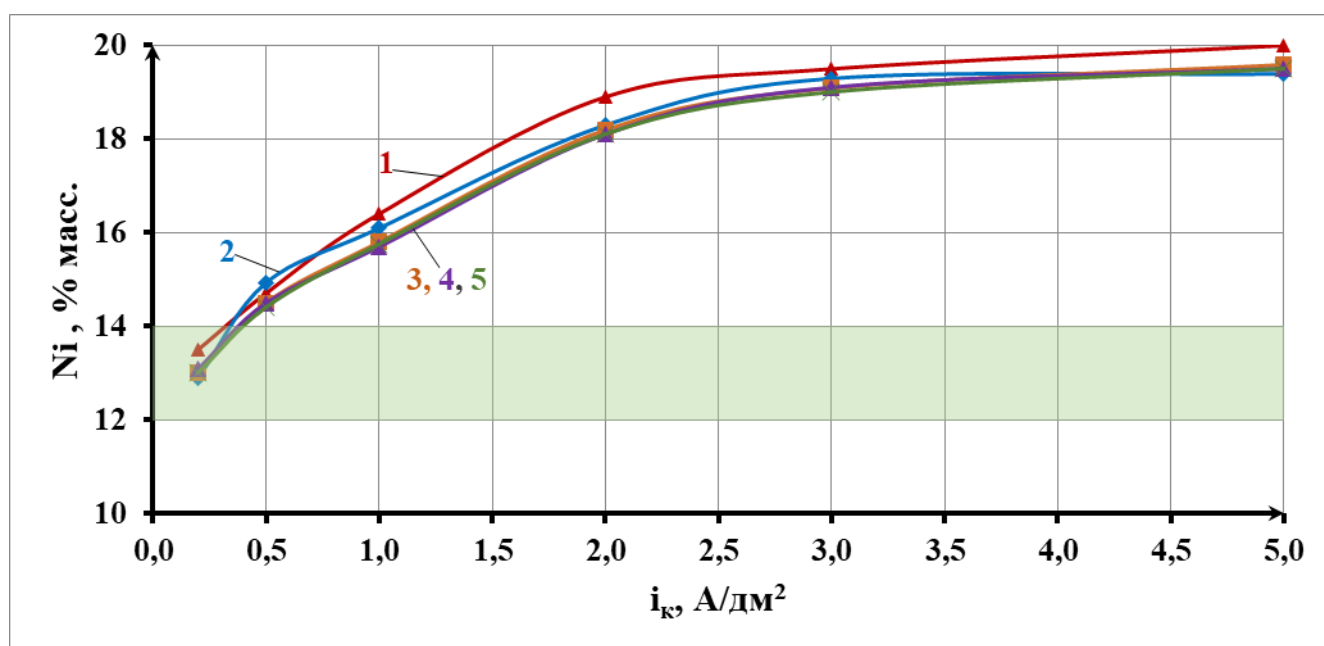
Таким образом, покрытия, полученные в электролите с использованием в качестве лиганда полиамина ПА4, в отличие от покрытий, осаждённых в электролите на основе ПА3, имеют удовлетворительный внешний вид, но достичь оптимального состава сплава удаётся в узком диапазоне катодных плотностей тока.

### 3.1.3.3 Электролит на основе полиамина ПА5

Исследован электролит, в котором в качестве комплексообразующего компонента использовано органическое аминоксодержащее соединение с молекулярной массой, не превышающей 2000 единиц, из класса линейных полиаминов ПА5 (индивидуальное соединение), следующего состава (моль/л):  $\text{Zn}^{2+}$  (в виде  $\text{ZnO}$ ) 0,14;  $\text{NaOH}$  2,81;  $\text{Ni}^{2+}$  (в виде  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0,06; ПА5 0,24-0,96.

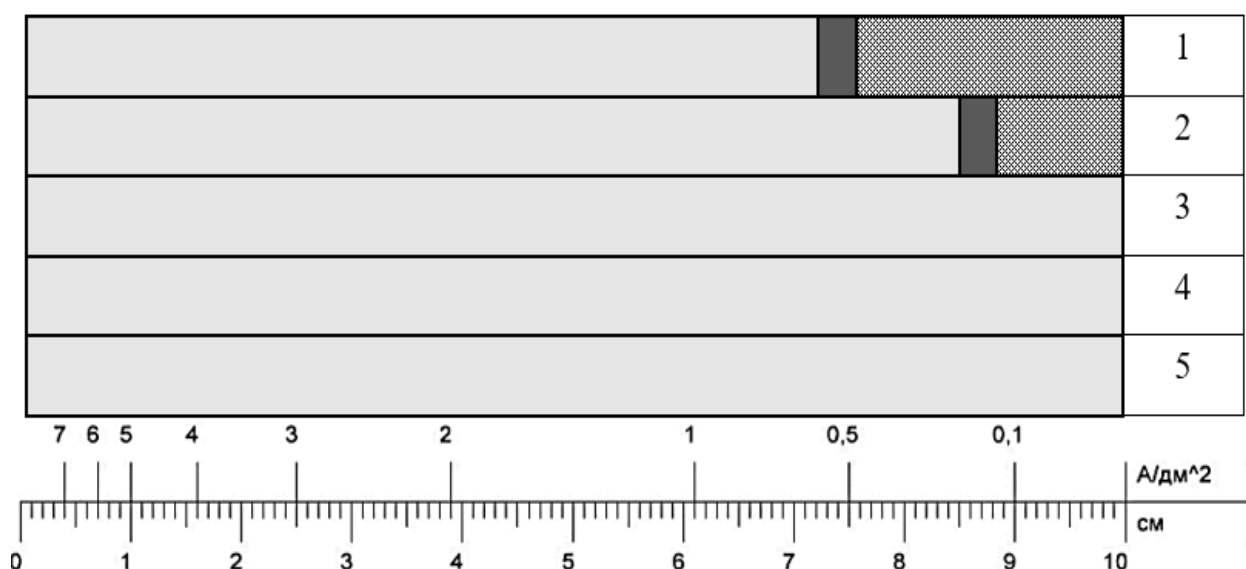
На рисунке 3.22 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  (с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 моль/л в растворе) и катодной плотности тока.

Покрyтия, содержащие 12-14 % никеля, осаждаются в очень узком диапазоне плотностей тока для всех исследованных значений мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$ , причем, как видно из приведенной на рисунке 3.23 диаграммы качества, при значениях мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$ , равных 1:4 и 1:8, эти покрытия характеризуются неоднородностью внешнего вида, при мольном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  1:10 – 1:16 область неоднородных покрытий отсутствует. В диапазоне плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup> осаждаются равномерные полублестящие покрытия, содержание никеля в которых возрастает с ростом катодной плотности тока с 13 до 20 %.



$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$ : 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.22 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,06$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  в растворе



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	полублестящее

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$	$[\text{ПА5}]$ , моль/л
1	1:4	0,24
2	1:8	0,48
3	1:10	0,6
4	1:12	0,72
5	1:16	0,96

Рисунок 3.23 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  2,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)

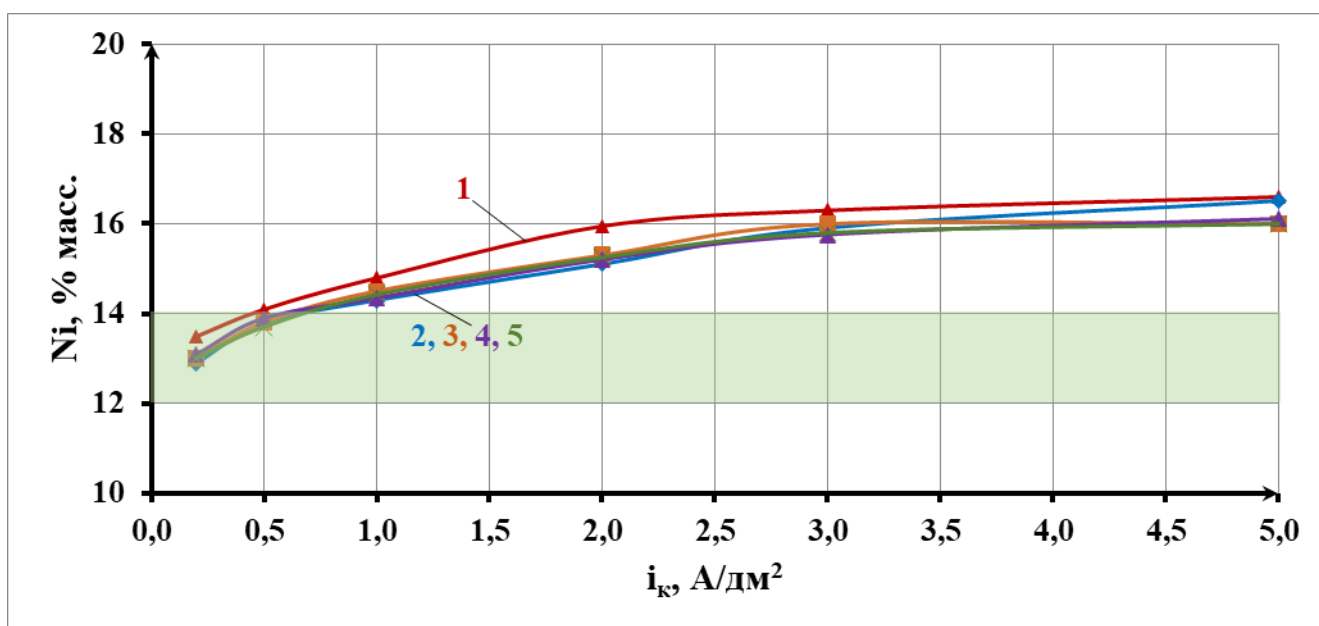
Таким образом, в электролите с использованием ПА5 удаётся получить цинк-никелевые покрытия удовлетворительного качества, однако в указанном электролите, аналогично электролиту на основе ПА4, при всех исследованных мольных соотношениях  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  покрытия с оптимальным содержанием никеля получить не удастся.

С целью снижения содержания никеля в сплаве концентрация ионов цинка в растворе была увеличена с 0,14 до 0,2 моль/л.

На рисунке 3.24 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  (с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,2 моль/л в растворе) и катодной плотности тока.

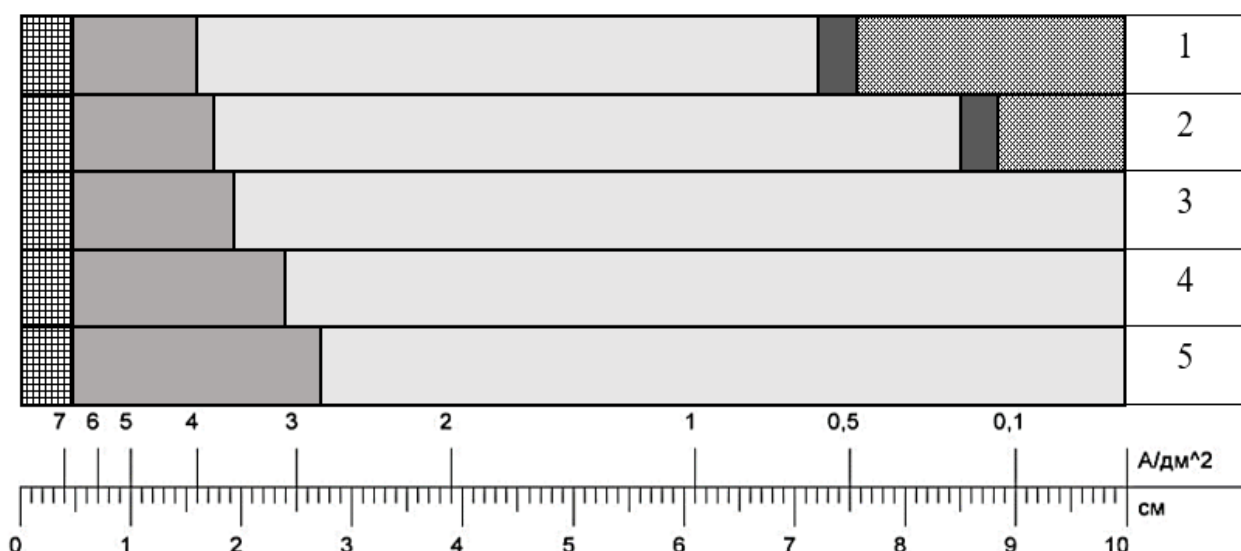
При увеличении концентрации ионов цинка в растворе содержание никеля в сплаве снижается примерно на 2-3 % в диапазоне катодных плотностей тока от 1,0 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>, а при более низких плотностях тока содержание никеля в сплаве практически не изменяется.

В этом электролите в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup> осаждаются покрытия, содержание никеля в которых составляет от 13 до 16 %, что также не является оптимальным. Повышение концентрации ионов цинка в электролите не только не даёт желаемого результата по составу покрытий, но и несколько ухудшает внешний вид покрытий: в области высоких значений плотностей тока (3,0-5,0 А/дм<sup>2</sup>) вместо полублестящих покрытий осаждаются светлые компактные (рисунок 3.25).



[Ni<sup>2+</sup>]/[ПА5]: 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.24 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе [Ni<sup>2+</sup>] = 0,06 и [Zn<sup>2+</sup>] = 0,20, и различном мольном соотношении [Ni<sup>2+</sup>]/[ПА5] в растворе



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее
	подгар

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$	$[\text{ПА5}]$ , моль/л
1	1:4	0,24
2	1:8	0,48
3	1:10	0,6
4	1:12	0,72
5	1:16	0,96

Рисунок 3.25 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  3,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,2;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)

Была исследована возможность снижения содержания никеля в сплаве за счет снижения содержания никеля в растворе с 0,06 до 0,04 моль/л.

На рисунке 3.26 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  (с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,04 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 в растворе) и катодной плотности тока.

Видно, что снижение концентрации ионов никеля в растворе привело к снижению содержания никеля в сплаве ~ на 1% в диапазоне высоких катодных плотностей тока (3,0-5,0 А/дм<sup>2</sup>), а в области низких плотностей тока 0,2-3,0 А/дм<sup>2</sup> на составе сплава это не отразилось. В электролите с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,04 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 (с мольным соотношением  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  от 1:10 до 1:16) осаждаются полублестящие покрытия с содержанием никеля от 13 до 19 % в диапазоне

катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>, т.е. снижение концентрации ионов никеля в электролите до 0,04 моль/л не позволило обеспечить требуемый интервал содержания никеля в сплаве (12-14 %).

Диаграмма качества, представленная на рисунке 3.27, свидетельствует, что внешний вид цинк-никелевых покрытий при снижении концентрации ионов никеля в растворе до 0,04 моль/л не изменился.

Исследован электролит, в котором содержание никеля в растворе снижено до 0,02 моль/л.

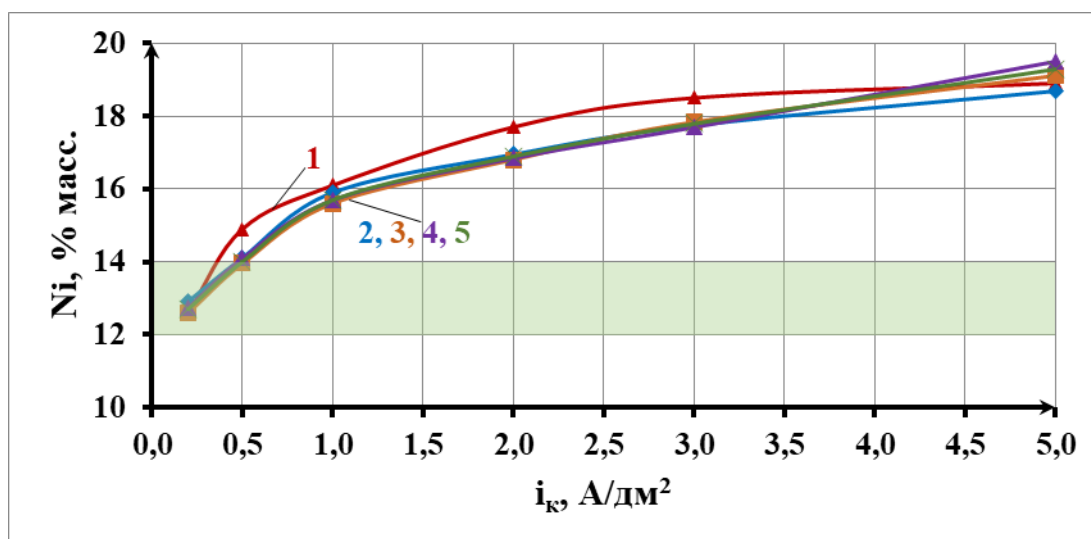
Как видно из приведенных на рисунке 3.28 зависимостей, уменьшение концентрации ионов никеля в растворе до 0,02 моль/л снижает содержание никеля в сплаве, причём наиболее ощутимо в диапазоне плотностей тока (2,0-5,0 А/дм<sup>2</sup>). Содержание никеля в сплаве составляет 12-16 % в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>. Покрытие с оптимальным содержанием никеля в сплаве (12-14 %) осаждается в очень узком диапазоне плотностей тока от 0,2 до 1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Приведенная на рисунке 3.29 диаграмма качества свидетельствует, что покрытия с оптимальным содержанием никеля можно охарактеризовать как полублестящие.

Для ещё большего снижения содержания никеля в сплаве была увеличена концентрация цинка в растворе с 0,14 до 0,2 моль/л.

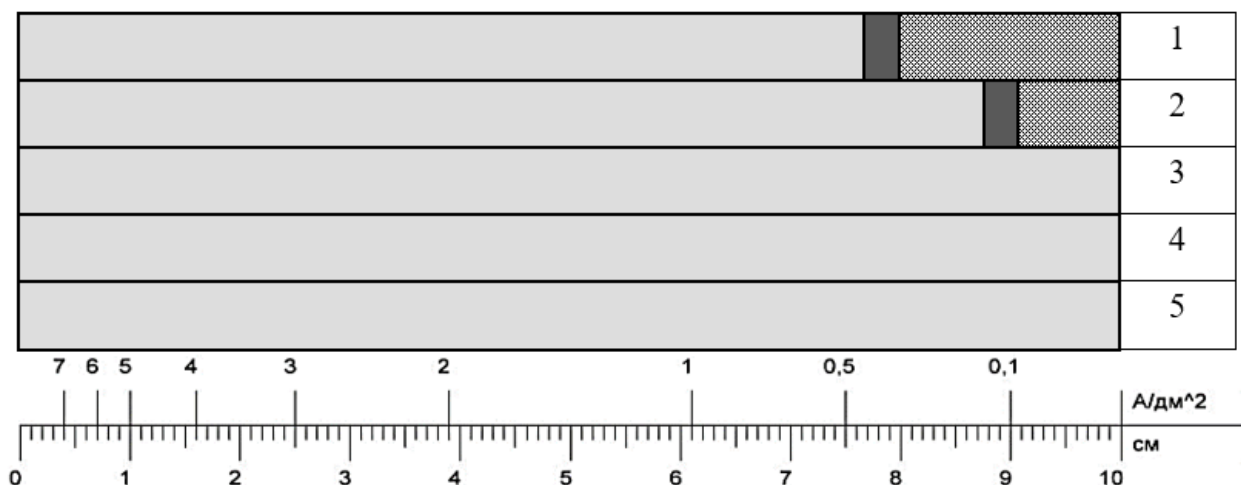
Приведенные на рисунке 3.30 зависимости показывают, что это снижает содержание никеля в сплаве, причем концентрация никеля в покрытии уменьшается более существенно в диапазоне плотностей тока (2,0-5,0 А/дм<sup>2</sup>).

Содержание никеля в сплаве возрастает с 12 до 16 % с ростом катодной плотности тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>. Покрытия, содержащие 12-14% никеля, осаждаются в довольно узком диапазоне плотностей тока от 0,2 до 1,0 А/дм<sup>2</sup> и характеризуются, согласно приведенной на рисунке 3.31 диаграмме качества, как полублестящие, однако в области высокой катодной плотности тока появляется область подгара.



$[Ni^{2+}]/[ПА5]$ : 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.26 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[Ni^{2+}] = 0,04$  и  $[Zn^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[Ni^{2+}]/[ПА5]$  в растворе

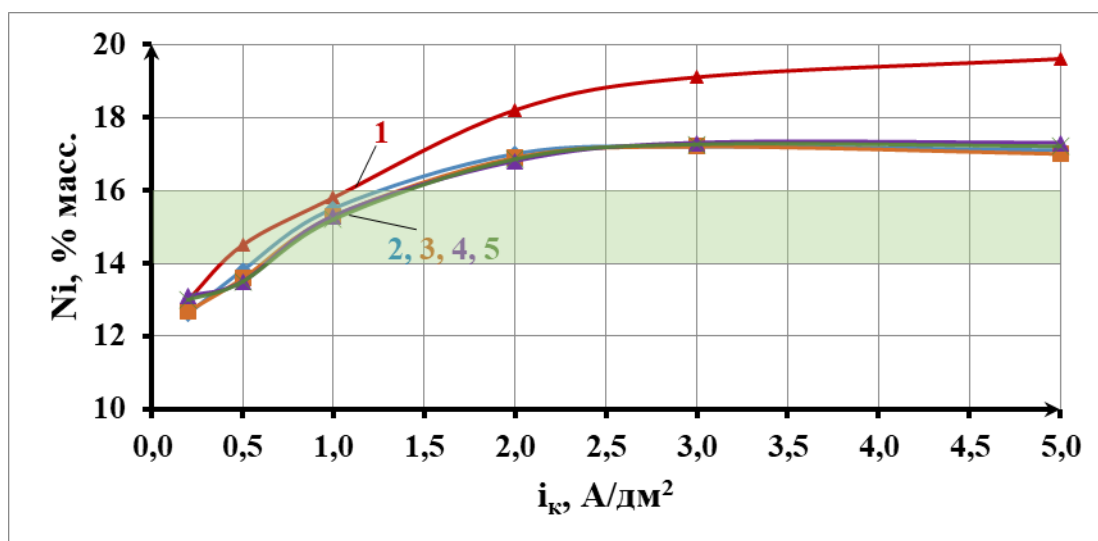


Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	полублестящее

№	$[Ni^{2+}]/[ПА5]$	$[ПА5]$ , моль/л
1	1:4	0,16
2	1:8	0,32
3	1:10	0,4
4	1:12	0,8
5	1:16	0,64

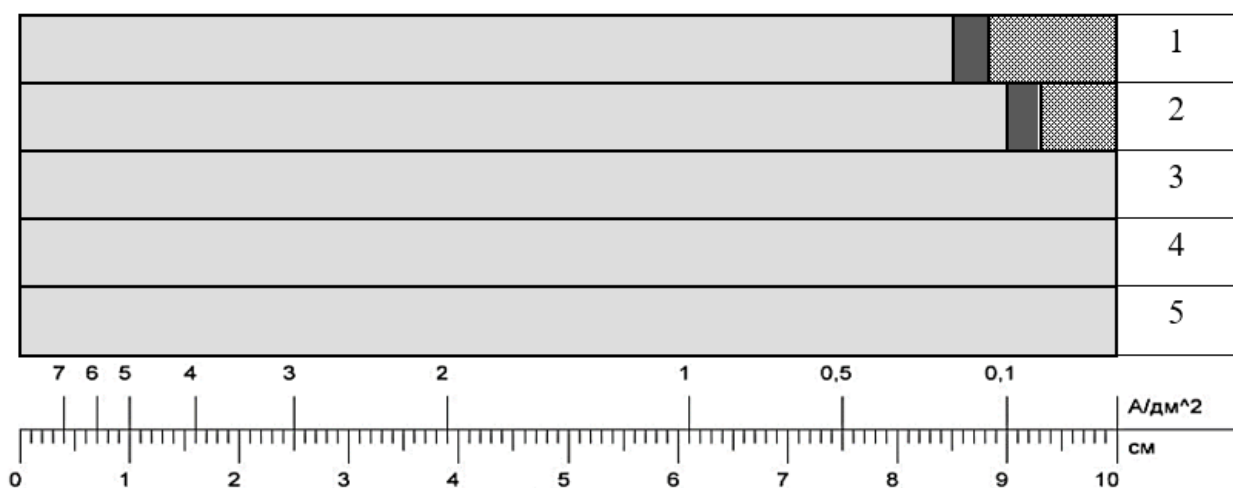
Рисунок 3.27 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  3,5 в электролите ( $[Zn^{2+}]$  0,14;  $[Ni^{2+}]$  0,04 моль/л)





$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$ : 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

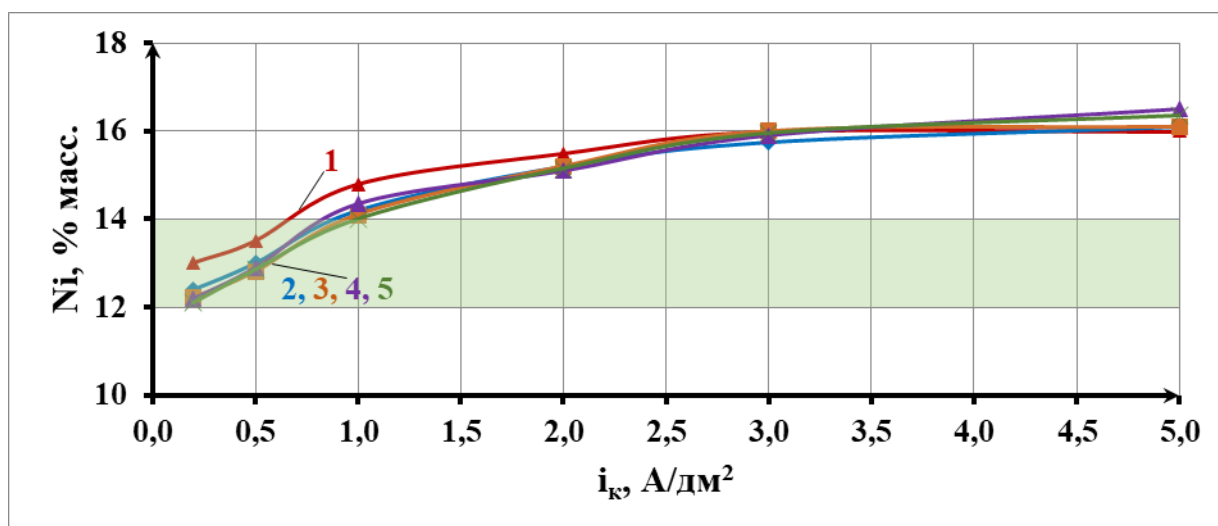
Рисунок 3.28 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,02$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  в растворе



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	полублестящее

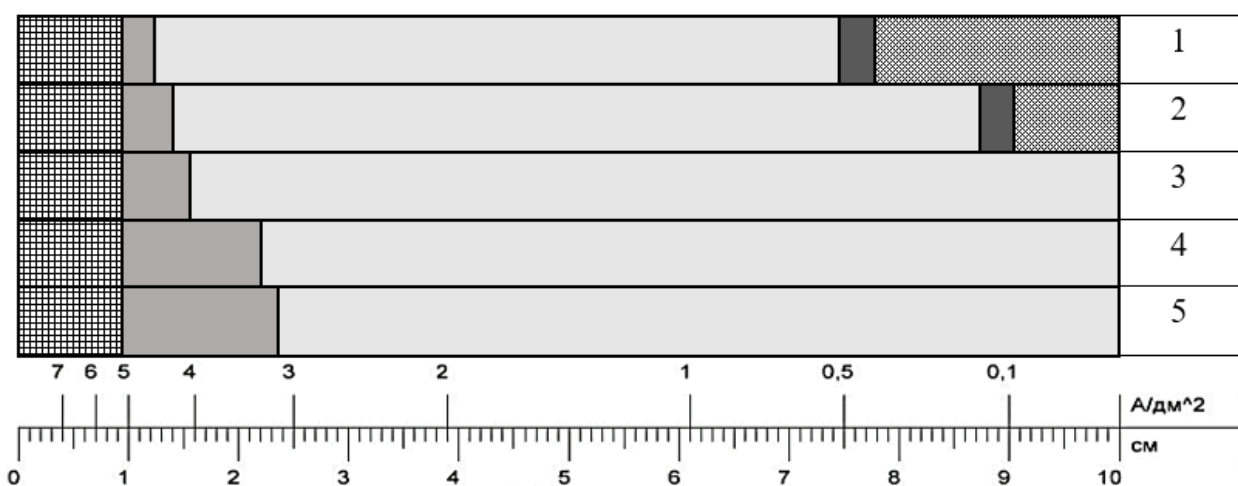
№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$	$[\text{ПА5}]$ , моль/л
1	1:4	0,08
2	1:8	0,16
3	1:10	0,2
4	1:12	0,24
5	1:16	0,32

Рисунок 3.29 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  7 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 моль/л)



$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$ : 1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.30 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,02$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,2$ , и различном мольном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$  в растворе



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее
	подгар

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА5}]$	$[\text{ПА5}]$ , моль/л
1	1:4	0,08
2	1:8	0,16
3	1:10	0,2
4	1:12	0,24
5	1:16	0,32

Рисунок 3.31 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  10 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,2;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 моль/л)

Таким образом, при использовании в качестве лиганда полиамина ПА5 достичь оптимального состава сплава удаётся лишь в узком диапазоне катодных плотностей тока.

#### *3.1.3.4 Электролиты с двумя аминосодержащими лигандами (ПА3 + ПА4) или (ПА3+ПА5)*

В предыдущих исследованиях было установлено, что в электролите на основе ПА3 формируются покрытия сплавом цинк-никель с оптимальным содержанием никеля в диапазоне средних и высоких плотностей тока (2,5-5,0 А/дм<sup>2</sup>), а в электролитах на основе ПА4 или ПА5 осаждаются цинк-никелевые покрытия с содержанием никеля 12-14 % в диапазоне низких и средних катодных плотностей тока (0,2-2,0 или 0,2-1,0 А/дм<sup>2</sup>). С учетом этого факта были исследованы электролиты с сочетанием в них органических аминосодержащих соединений ПА3 + ПА4 или ПА3+ПА5.

Поскольку, как было установлено выше, для всех исследованных аминосодержащих лигандов (ПА3, ПА4 и ПА5) изменение значения соотношения  $[Ni^{2+}]/[ПА]$  в растворе в диапазоне 1:10-1:16 практически не отражается на содержании никеля в покрытии при всех исследованных концентрациях  $[Zn^{2+}]$  и  $[Ni^{2+}]$ , в дальнейших исследованиях соотношение  $[Ni^{2+}]/[L]$  в электролитах поддерживалось постоянным и равным 1:13.

Были исследованы электролиты, содержащие (моль/л):  $Zn^{2+}$  (в виде ZnO) 0,14; NaOH 2,81;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,06; ПА3 0,2-0,58; ПА4 или ПА5 0,2-0,58.

На рисунке 3.32 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различном соотношении лигандов  $[ПА3]/[ПА4]$  в растворе с концентрацией  $[Ni^{2+}]$  0,06 и  $[Zn^{2+}]$  0,14 моль/л. При этом суммарная концентрация лигандов в растворе составляла 0,78 моль/л, а отношение концентраций  $[Ni^{2+}]/[ПА3+ПА4]$  составляло 1:13. Установлено, что с увеличением соотношения  $[ПА3]/[ПА4]$  в электролите содержание никеля в покрытии снижается в широком диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>. В

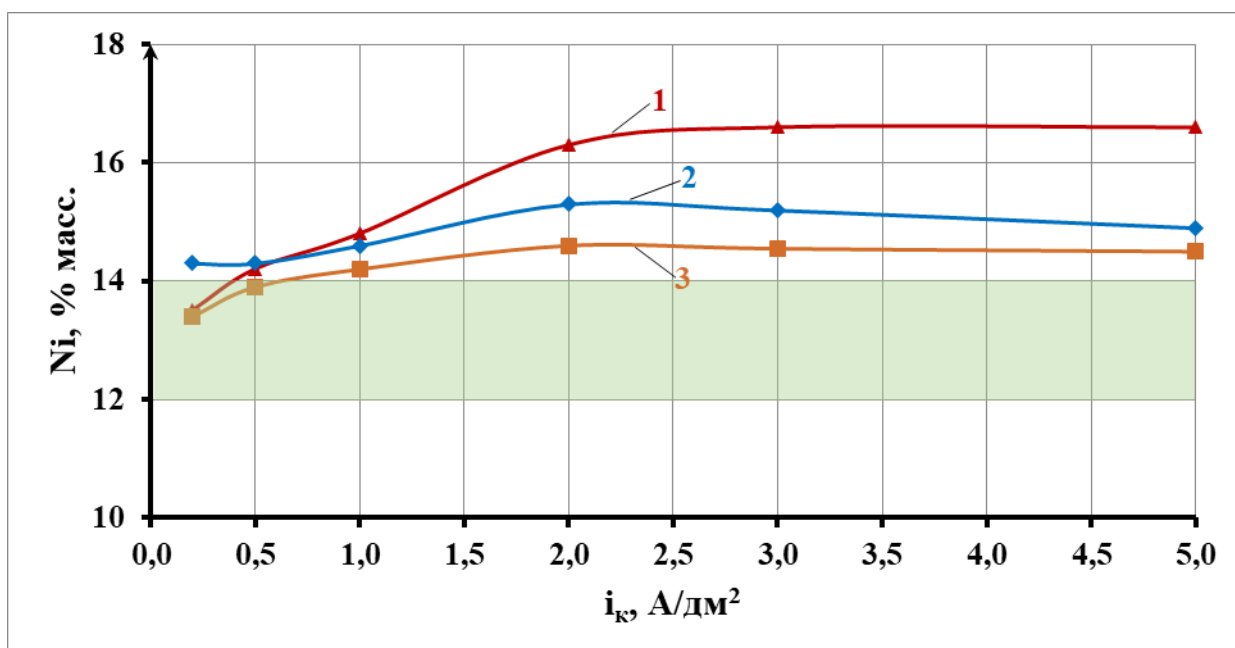
электролите с соотношением  $[\text{ПА3}]/[\text{ПА4}]$  3:1 содержание никеля в осаждённом сплаве изменяется незначительно с увеличением катодной плотности тока и составляет примерно 14-14,5%, что несколько выше требуемых значений.

Диаграмма качества, представленная на рисунке 3.33, показывает, что с увеличением соотношения  $[\text{ПА3}]/[\text{ПА4}]$  в электролите внешний вид сформированных цинк-никелевых покрытий ухудшается, область получения матовых покрытий расширяется в сторону низких плотностей тока.

С целью снижения концентрации никеля в сплаве до требуемых значений была исследована возможность снижения содержания никеля в растворе с 0,06 до 0,04 моль/л.

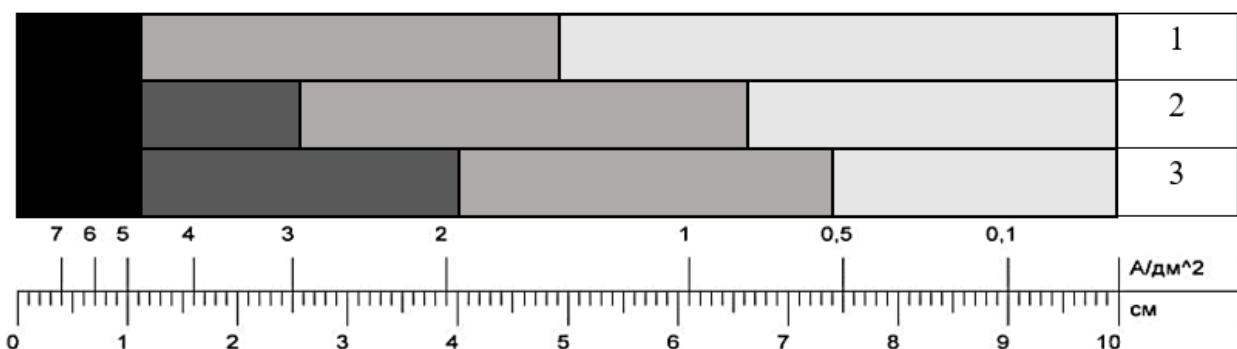
На рисунке 3.34 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от соотношения  $[\text{ПА3}]/[\text{ПА4}]$  с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,04 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 моль/л в растворе и катодной плотности тока. При этом суммарная концентрация лигандов в растворе составляла 0,52 моль/л ( $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}+\text{ПА4}]$  1:13). Установлено, что с увеличением соотношения  $[\text{ПА3}]/[\text{ПА4}]$  в электролите содержание никеля в покрытии снижается в широком диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 5 А/дм<sup>2</sup>. В электролите с соотношением  $[\text{ПА3}]/[\text{ПА4}]$  3:1 содержание никеля в осаждённом сплаве практически не изменяется с ростом катодной плотности тока от 0,2 до 3,5 А/дм<sup>2</sup> и составляет 13-14 %, дальнейшее увеличение плотности тока приводит к повышению содержания никеля в сплаве до 15 %.

Диаграмма качества, представленная на рисунке 3.35, показывает, что в электролите с соотношением  $[\text{ПА3}]/[\text{ПА4}]$  3:1 покрытие удовлетворительного качества (светлое компактное) осаждается в узком диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 2,0 А/дм<sup>2</sup>. При увеличении плотности тока до 5,0 А/дм<sup>2</sup> формируются матовые и глубоко матовые цинк-никелевые покрытия.



[ПА3]/[ПА4]: 1 – 1:3; 2 – 1:1; 3 – 3:1

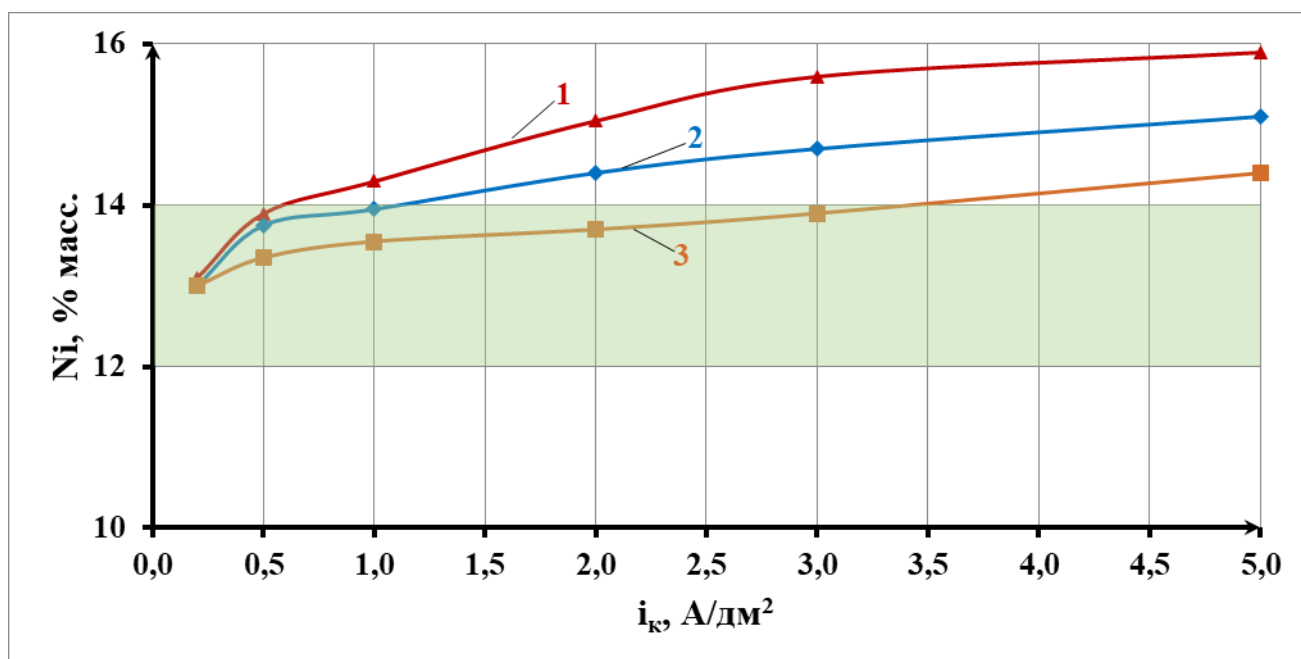
Рисунок 3.32 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,06$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различном соотношении [ПА3]/[ПА4] в растворе



Усл. обозн.	Вид Пк
	глуб. матовое
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее

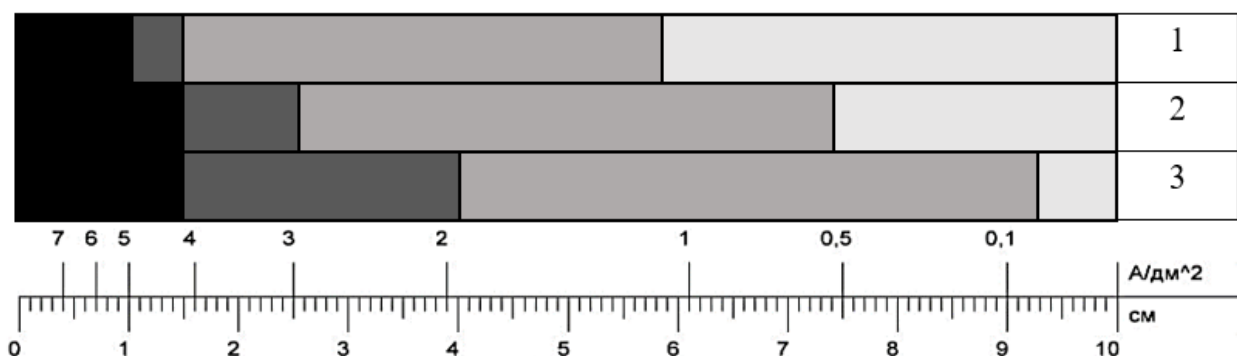
№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}+\text{ПА4}] = 1:13$ $[\text{ПА3}]/[\text{ПА4}]$
1	1:3
2	1:1
3	3:1

Рисунок 3.33 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  2,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)



[ПА3]/[ПА4]: 1 – 1:3; 2 – 1:1; 3 – 3:1

Рисунок 3.34 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,04$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различном соотношении [ПА3]/[ПА4] в растворе

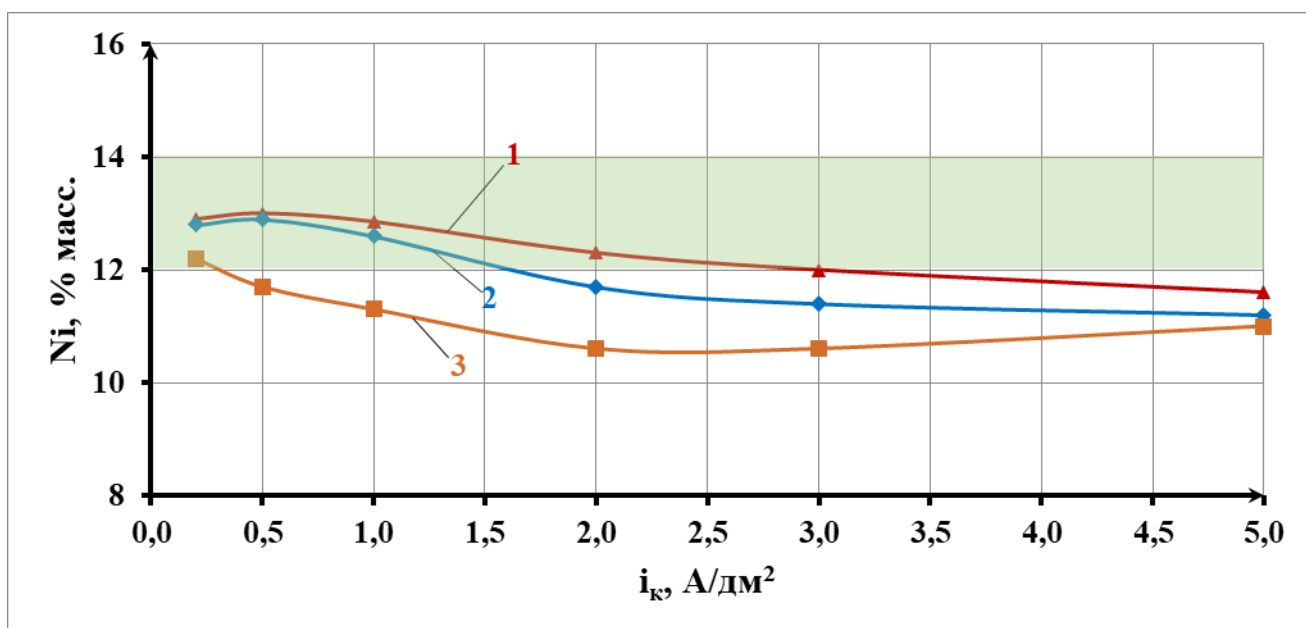


Усл. обозн.	Вид Пк
	глуб. матовое
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}+\text{ПА4}] = 1:13$ [ПА3]/[ПА4]
1	1:3
2	1:1
3	3:1

Рисунок 3.35 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  3,5 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,04 моль/л)

На рисунке 3.36 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от соотношения [ПА3]/[ПА4] с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 моль/л в растворе и катодной плотности тока. При этом суммарная концентрация лигандов в растворе составляла 0,26 моль/л ( $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}+\text{ПА4}]$  1:13). В электролите с соотношением [ПА3]/[ПА4] 1:3 осаждаются покрытия сплавом цинк-никель с содержанием никеля 12-14 % в диапазоне катодных плотностей тока 0,2-3,0 А/дм<sup>2</sup>.



[ПА3]/[ПА4]: 1 – 1:3; 2 – 1:1; 3 – 3:1

Рисунок 3.36 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,02$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различном соотношении [ПА3]/[ПА4] в растворе

На рисунке 3.37 представлена диаграмма качества цинк-никелевых покрытий, осаждённых в электролите с использованием смеси лигандов ПА3 и ПА4 с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 и  $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14 моль/л на тестовом катоде ячейки Хулла. Она показывает, что в электролите с соотношением [ПА3]/[ПА4] 1:1 светлое компактное цинк-никелевое покрытие осаждается в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 1,5 А/дм<sup>2</sup>, а с соотношением [ПА3]/[ПА4] 1:3 – в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 2,5 А/дм<sup>2</sup>.

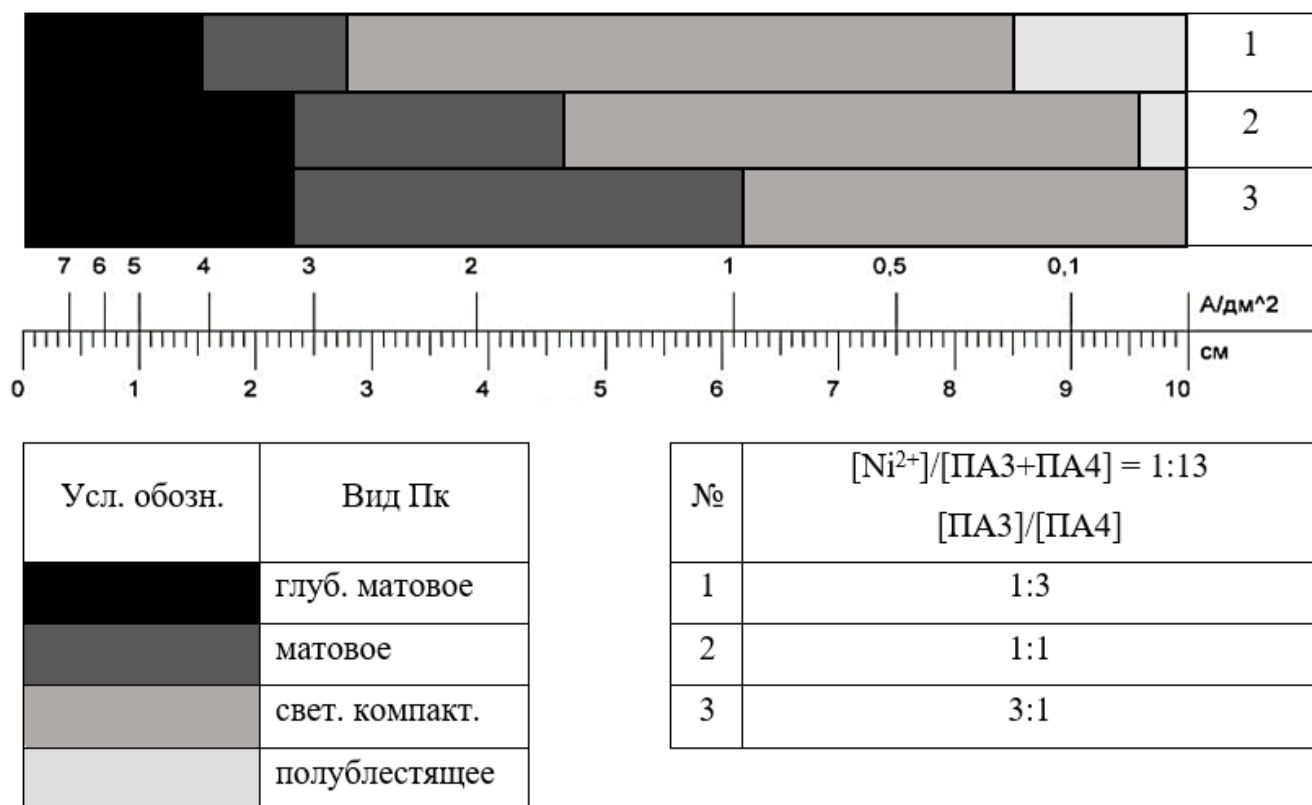


Рисунок 3.37 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  7 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 моль/л)

Таким образом, использование электролита на основе смеси лигандов ПА3 и ПА4 для осаждения сплава цинк-никель не позволило расширить рабочий диапазон катодных плотностей тока, в котором формируются покрытия с оптимальным содержанием никеля и удовлетворительным качеством.

Была исследована возможность электроосаждения сплава цинк-никель в электролите с использованием смеси аминов ПА3 и ПА5. Для дальнейших экспериментов был выбран электролит следующего состава (моль/л):  $\text{Zn}^{2+}$  (в виде  $\text{ZnO}$ ) 0,14;  $\text{NaOH}$  2,81;  $\text{Ni}^{2+}$  (в виде  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0,06; ПА3 0,2-0,58; ПА5 0,2-0,58.

Результаты исследований электроосаждения цинк-никелевого сплава из электролита, в котором присутствуют *лиганды ПА3+ПА5*, представлены на рисунках 3.38-3.43. Видно, что при всех исследованных концентрациях никеля в электролите (0,06; 0,04 и 0,02 моль/л) с увеличением соотношения  $[\text{ПА3}]/[\text{ПА5}]$  в электролите содержание никеля в покрытии снижается в широком диапазоне



катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup> При концентрации ионов никеля в растворе 0,06 моль/л не удаётся получать сплав цинк-никель оптимального состава (12-14%).

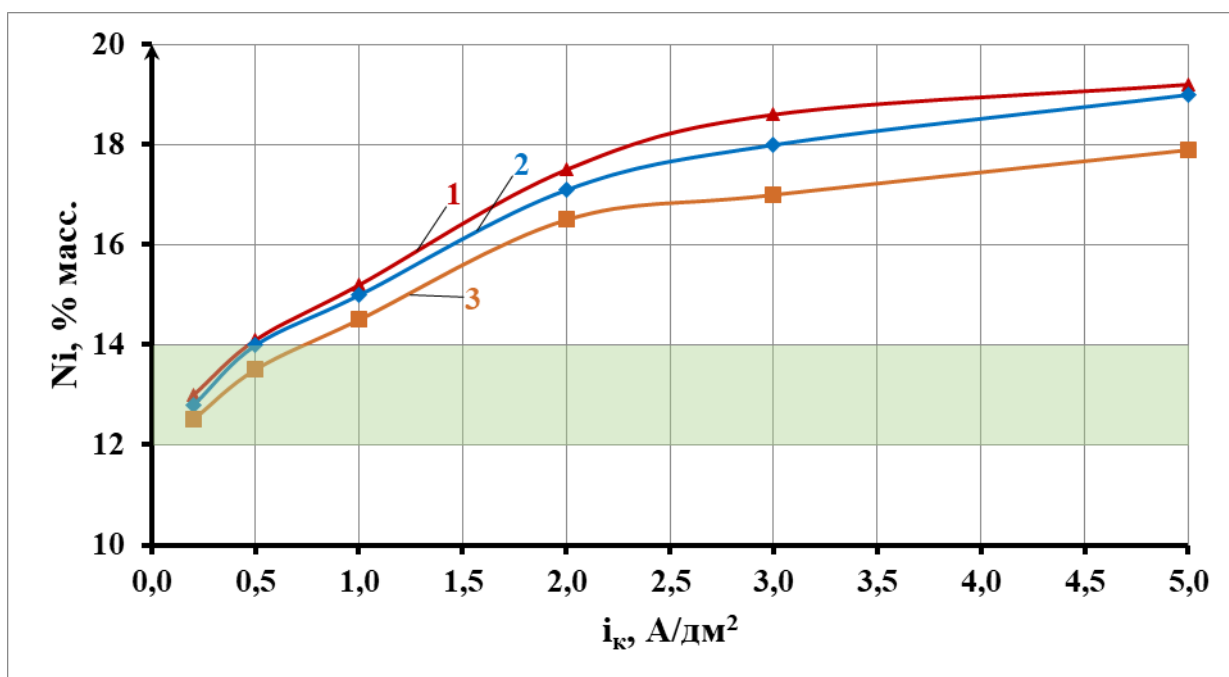
Диаграмма качества для этого электролита, представленная на рисунке 3.39, показывает, что с увеличением соотношения [ПА3]/[ПА5] в электролите внешний вид цинк-никелевых покрытий ухудшается в области средних и высоких плотностей тока.

При снижении концентрации [Ni<sup>2+</sup>] до 0,04 моль/л (рисунок 3.40) удаётся получать сплав цинк-никель оптимального состава (12-14 %), но в узком диапазоне плотностей тока: 0,2-1,0; 0,2-1,5 и 0,2-2,0 А/дм<sup>2</sup> при соотношениях [ПА3]/[ПА5], равных 1:3; 1:1 и 3:1 соответственно, что также не решает задачу по расширению рабочего диапазона катодных плотностей тока.

Диаграмма качества для этого случая (рисунок 3.41) показывает, что с увеличением соотношения [ПА3]/[ПА5] в этом электролите внешний вид осаждённых цинк-никелевых покрытий ухудшается, область матовых и светлых компактных покрытий расширяется в сторону низких плотностей тока, а область получения полублестящих покрытий сужается.

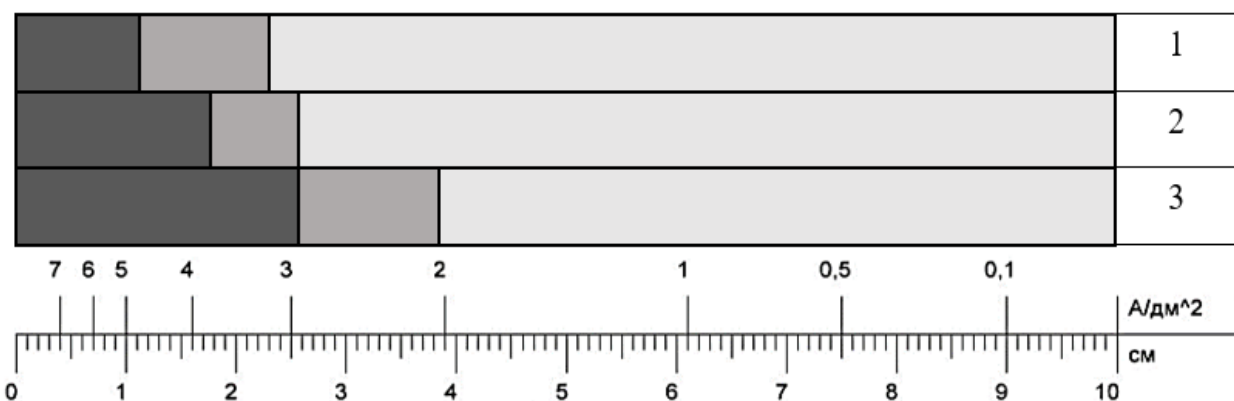
При ещё большем снижении содержания ионов никеля в растворе (до 0,02 моль/л) сплав оптимального состава осаждается в интервалах плотностей тока 0,2-1,0; 0,2-2,0 и 0,5-5,0 А/дм<sup>2</sup> при отношениях [ПА3]/[ПА5], равных: 1:3; 1:1 и 3:1 соответственно (рисунок 3.42).

Диаграмма качества для этого электролита (рисунок 3.43) показывает, что в электролите с концентрацией никеля 0,02 моль/л и соотношением [ПА3]/[ПА5], равным 3:1, полублестящие или светлые компактные цинк-никелевые покрытия оптимального состава осаждаются в интервале плотностей тока 0,2-2,5 А/дм<sup>2</sup>.



[ПА3]/[ПА5]: 1 – 1:3; 2 – 1:1; 3 – 3:1

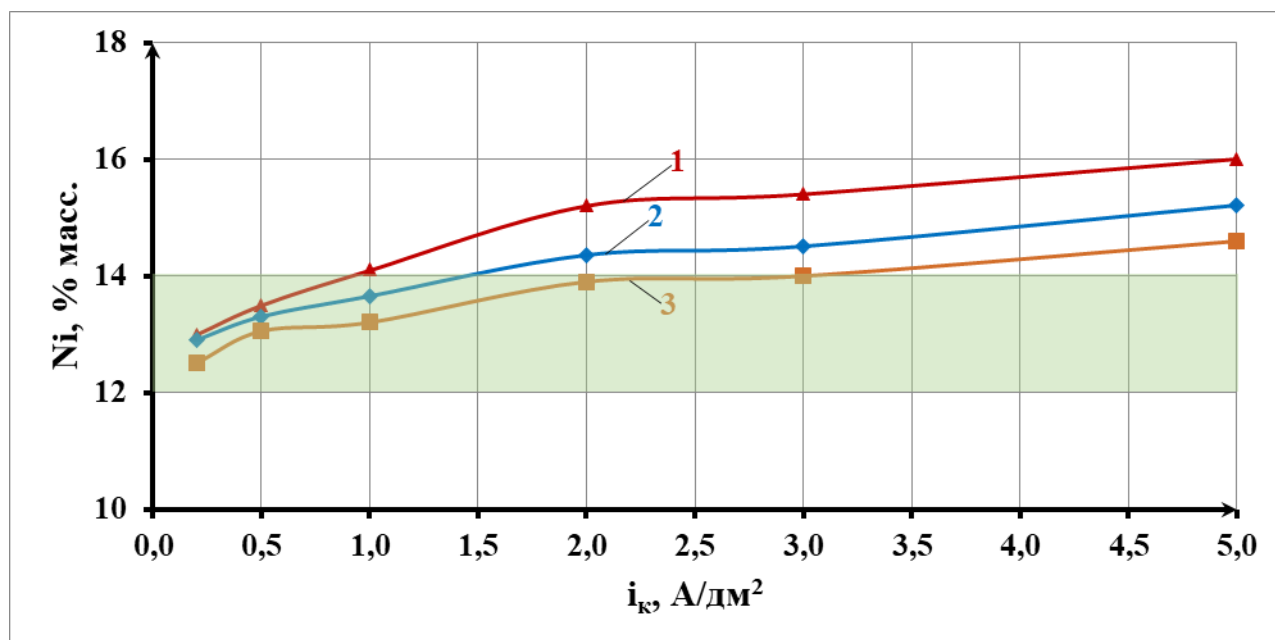
Рисунок 3.38 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,06$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различных соотношениях [ПА3]/[ПА5] в растворе



Усл. обозн.	Вид Пк
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее

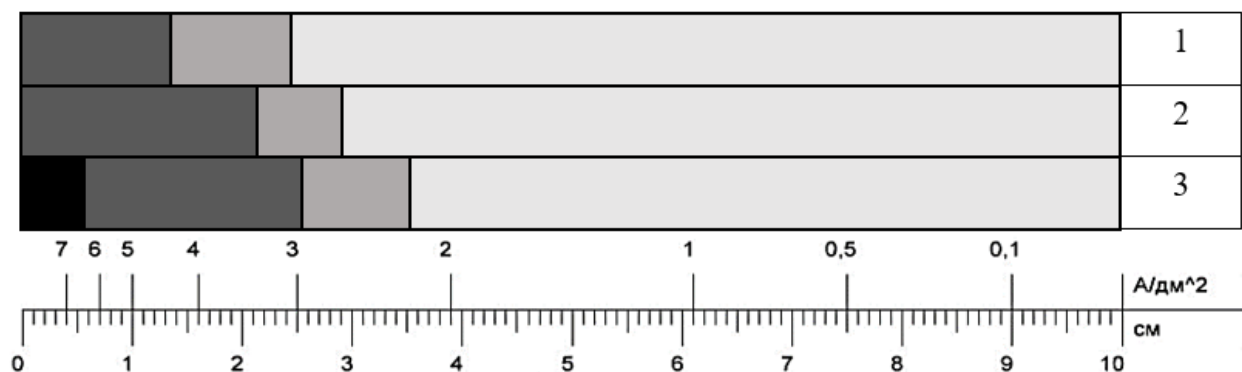
№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}+\text{ПА5}] = 1:13$ [ПА3]/[ПА5]
1	1:3
2	1:1
3	3:1

Рисунок 3.39 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  2,3 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)



[ПА3]/[ПА5]: 1 – 1:3; 2 – 1:1; 3 – 3:1

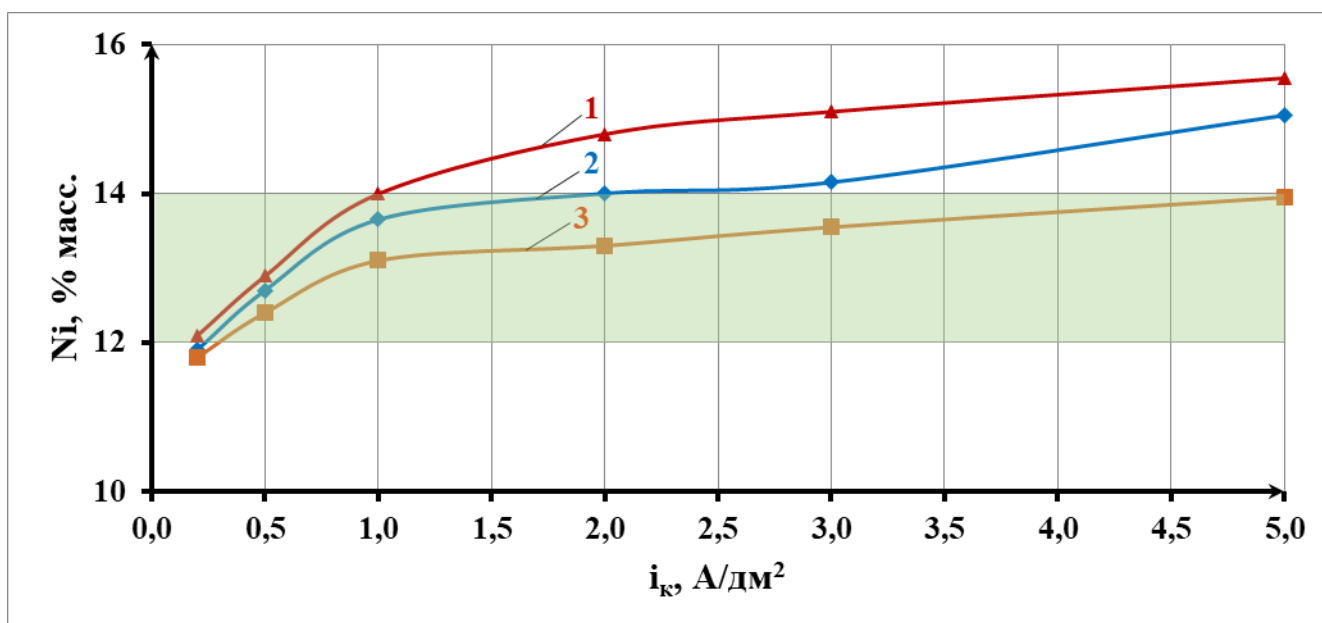
Рисунок 3.40 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,04$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различных соотношениях [ПА3]/[ПА5] в растворе



Усл. обозн.	Вид Пк
	глуб. матовое
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее

№	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА3}+\text{ПА5}] = 1:13$ [ПА3]/[ПА5]
1	1:3
2	1:1
3	3:1

Рисунок 3.41 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  3,5 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,04 моль/л)



[ПА3]/[ПА5]: 1 – 1:3; 2 – 1:1; 3 – 3:1

Рисунок 3.42 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,02$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различных соотношениях [ПА3]/[ПА5] в электролите

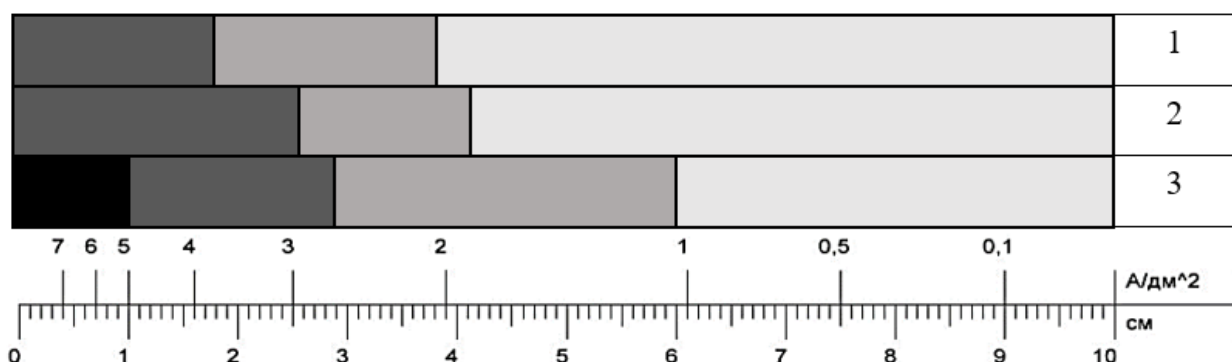


Рисунок 3.43 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 7$  в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ ;  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,02$  моль/л)

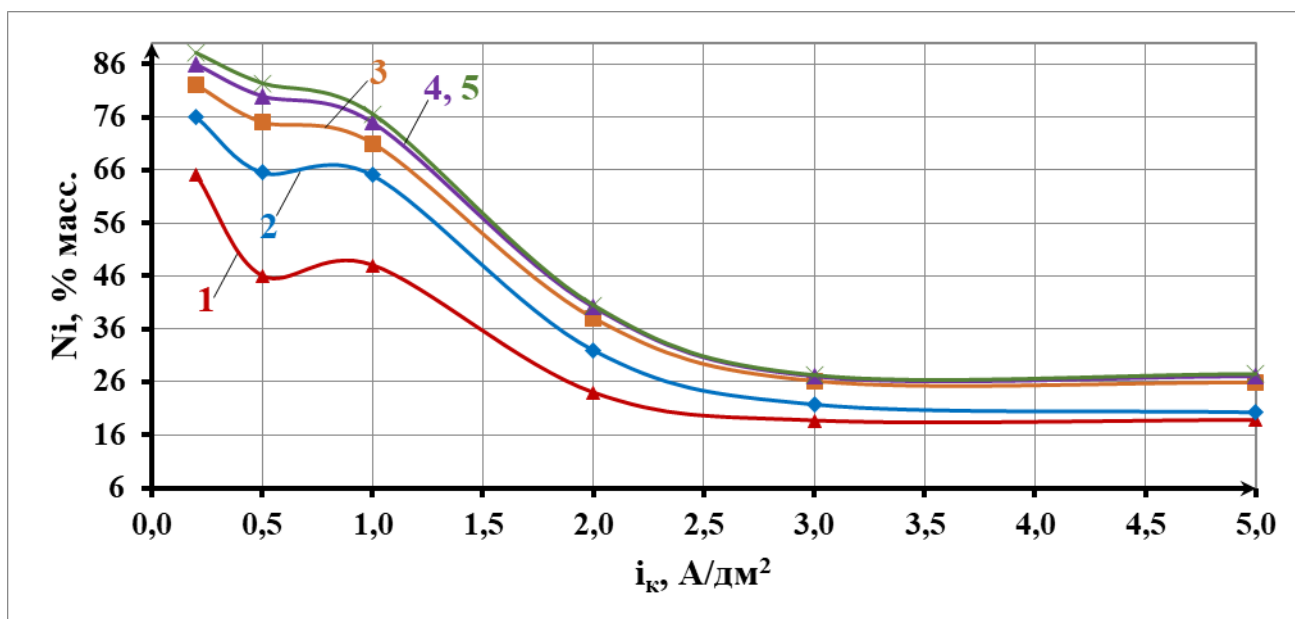
Таким образом, сочетание в электролите лигандов ПА3+ ПА4 или ПА3+ ПА5 позволяет получать покрытия оптимального состава в более широком диапазоне катодных плотностей тока (0,2-3,0 и 0,5-5,0 А/дм<sup>2</sup> соответственно), однако

покрытия имеют неудовлетворительный внешний вид в области высоких плотностей тока. Кроме того, в области катодной плотности тока  $\leq 0,2$  А/дм<sup>2</sup>, которая может реализовываться на практике при электроосаждении насыпью, состав сплава находится вне оптимального диапазона содержания никеля.

### 3.1.3.5 Электролит на основе триэтианоламина (ТЭА)

Исследована возможность электроосаждения сплава цинк-никель в электролите с использованием в качестве лиганда аминспирта – ТЭА в электролите следующего состава: (моль/л):  $Zn^{2+}$  (в виде ZnO) 0,14; NaOH 2,81;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,06; ТЭА 0,24-0,96 моль/л.

На рисунке 3.44 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различном мольном соотношении  $[Ni^{2+}]/[ТЭА]$  и концентрациях  $[Ni^{2+}]$  0,06 и  $[Zn^{2+}]$  0,14 моль/л в растворе.



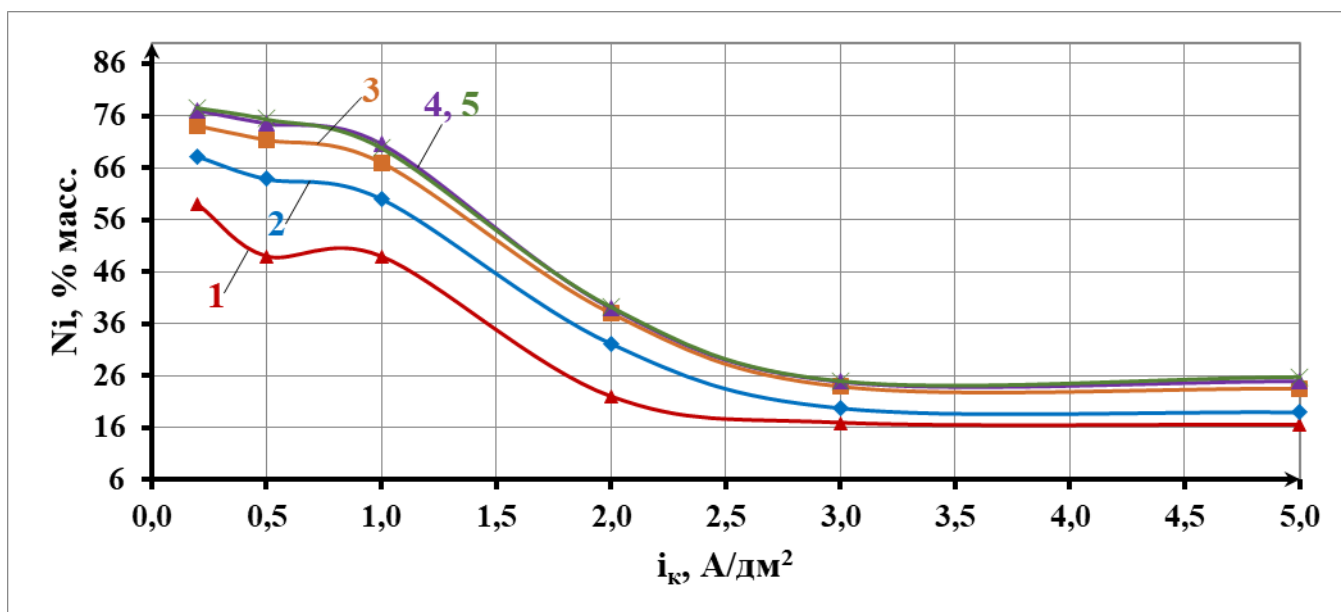
1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.44 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[Ni^{2+}] = 0,06$  и  $[Zn^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[Ni^{2+}]/[ТЭА]$  в растворе

С ростом катодной плотности тока от 0,2 до 3,0 А/дм<sup>2</sup> содержание никеля в покрытии снижается с 80 до 20 % при всех значениях мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ТЭА}]$  в электролите. В интервале плотностей тока 3,0 - 5,0 А/дм<sup>2</sup> содержание никеля в покрытии с ростом плотности тока не изменяется.

Можно также отметить, что с уменьшением мольного соотношения  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ТЭА}]$  в электролите от 1:4 до 1:10 содержание никеля в сплаве возрастает в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5,0 А/дм<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении концентрации ТЭА в растворе содержание никеля в покрытии возрастает только в области низких плотностей тока (0,2-1,5 А/дм<sup>2</sup>).

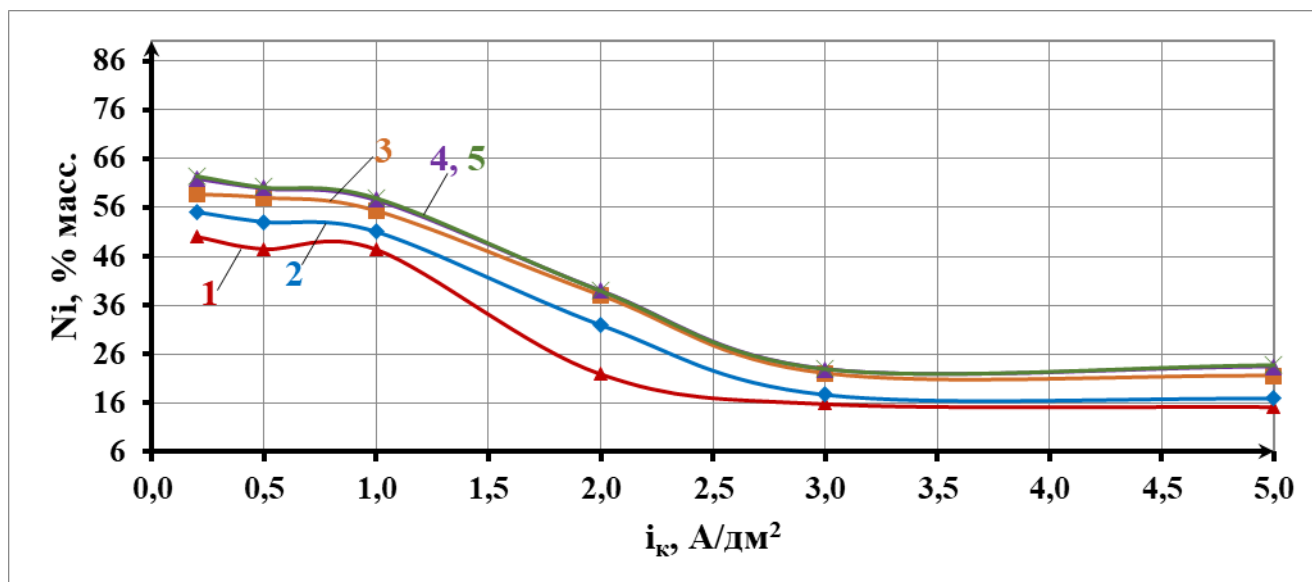
При снижении концентрации ионов никеля в растворе до 0,04 моль/л характер зависимостей практически не изменяется (рисунок 3.45), содержание никеля в покрытии в диапазоне низких и средних катодных плотностей тока (0,2-2,0 А/дм<sup>2</sup>) снижается от 76 до 18 %, и далее стабилизируется.



1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.45 – Зависимость содержания  $\text{Ni}$  в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,04$  и  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ТЭА}]$  в растворе

Снижение концентрации ионов никеля в электролите до 0,02 моль/л приводит к уменьшению содержания никеля в сплаве в диапазоне катодных плотностей тока (0,2-1,5 А/дм<sup>2</sup>) примерно на 10-15%, а на содержание никеля в покрытии, осаждённом в диапазоне средних и высоких плотностей тока (выше 1,5 А/дм<sup>2</sup>), влияет незначительно (рисунок 3.46).



1 – 1:4; 2 – 1:8; 3 – 1:10; 4 – 1:12; 5 – 1:16

Рисунок 3.46 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[Ni^{2+}] = 0,02$  и  $[Zn^{2+}] = 0,14$ , и различном мольном соотношении  $[Ni^{2+}]/[ТЭА]$  в растворе

Таким образом, в электролите с ТЭА, как и в электролитах на основе полиаминов ПА3, ПА4, ПА5 и их смесей, не удастся получить покрытия с требуемым содержанием никеля (12-14 %) за счет снижения концентрации ионов никеля в растворе.

Согласно диаграмме качества, покрытия, получаемые из растворов на основе ТЭА, вне зависимости от содержания никеля в растворе, можно охарактеризовать как полублестящие. При этом необходимо отметить наличие зоны неоднородного покрытия в области низких плотностей тока, которая увеличивается в сторону средних плотностей тока с уменьшением соотношения  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  в растворе, т.е. увеличения в нем содержания  $[Ni^{2+}]$  (рисунок 3.47).

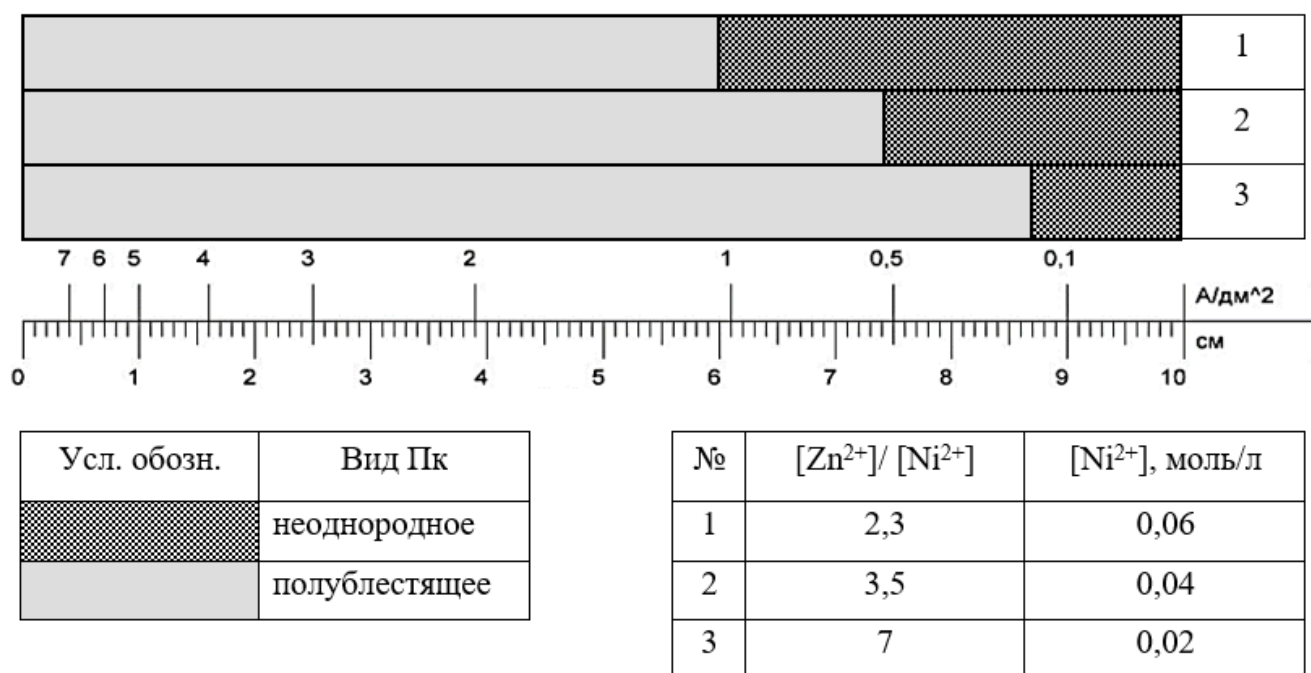


Рисунок 3.47 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[Ni^{2+}]/[ТЭА]$  12 в электролите

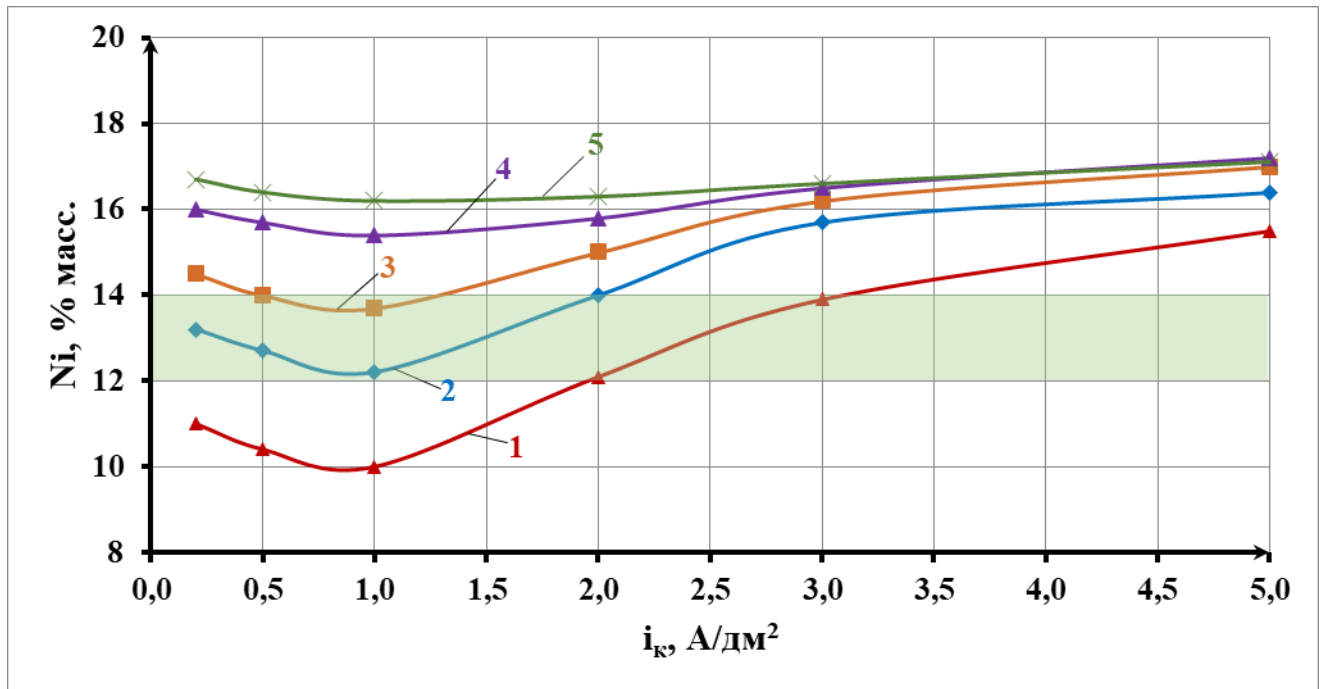
### 3.1.3.6 Электролит с двумя аминоксодержащими лигандами (ПАЗ+ТЭА)

В предыдущих исследованиях было установлено, что в электролите на основе ПАЗ формируются покрытия сплавом цинк-никель с содержанием никеля менее 12 % в диапазоне низких и средних плотностей тока (0,2-2,5 А/дм<sup>2</sup>), а в электролите на основе триэтанолamina (ТЭА) в указанном диапазоне катодных плотностей тока осаждаются цинк-никелевые покрытия с высоким содержанием никеля от 18 до 60 %. С учетом этого исследована возможность ингибирования осаждения никеля в диапазоне плотностей тока 0,2-2,5 А/дм<sup>2</sup> путём введения ТЭА в электролиты на основе полиамина ПАЗ.

Был исследован электролит следующего состава (моль/л):  $Zn^{2+}$  (в виде ZnO) 0,14; NaOH 2,81;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,06; 0,04 и 0,02; ПАЗ 0,78 моль/л; 0,52; 0,26 моль/л ( $[Ni^{2+}]/[ПАЗ]$  1:13); ТЭА 0,15-0,45.

На рисунке 3.48 представлена зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различной концентрации ТЭА в электролите.





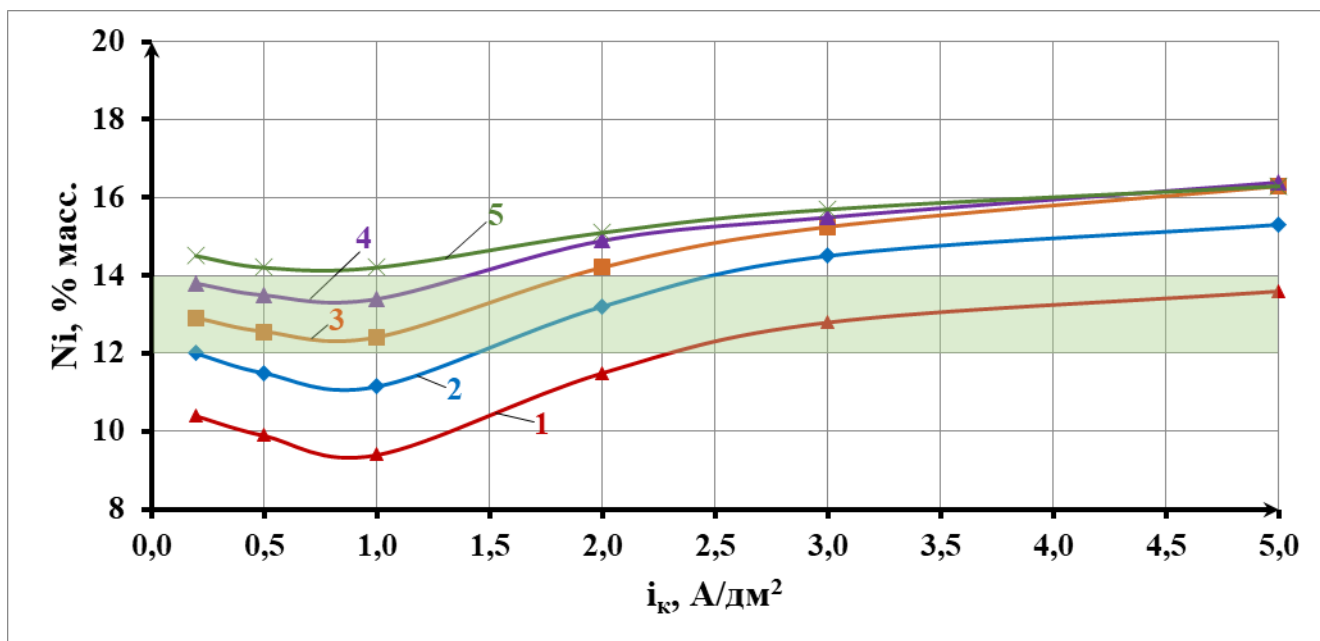
ТЭА (моль/л): 1 – 0,15; 2 – 0,225; 3 – 0,3; 4 – 0,375; 5 – 0,45

Рисунок 3.48 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[Ni^{2+}]$  0,06,  $[Zn^{2+}]$  0,14, и различной концентрации ТЭА

Установлено, что с увеличением концентрации триэтаноламина с 0,15 до 0,3 моль/л (при одинаковом мольном соотношении  $[Ni^{2+}]/[ПАЗ]$  1:13 в электролите) содержание никеля в покрытии возрастает во всём исследованном диапазоне катодных плотностей тока (0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>). Дальнейший рост концентрации ТЭА приводит к увеличению содержания никеля в диапазоне низких и средних плотностей тока (до 3,0 А/дм<sup>2</sup>). В области высоких плотностей тока (3,0- 5,0 А/дм<sup>2</sup>) содержание никеля практически не изменяется с ростом концентрации триэтаноламина в электролите от 0,3 до 0,45 моль/л.

Следует отметить, что при сочетании в электролите ПАЗ и ТЭА действительно ингибируется осаждение никеля в области низких и средних катодных плотностей тока. Цинк-никелевые покрытия с оптимальным содержанием никеля (12-14 %) осаждаются в электролите, содержащем 0,15, 0,225 и 0,3 моль/л ТЭА в диапазоне катодных плотностей тока 2,0-3,0, 0,2-2,0 и 0,5-1,5 А/дм<sup>2</sup> соответственно.

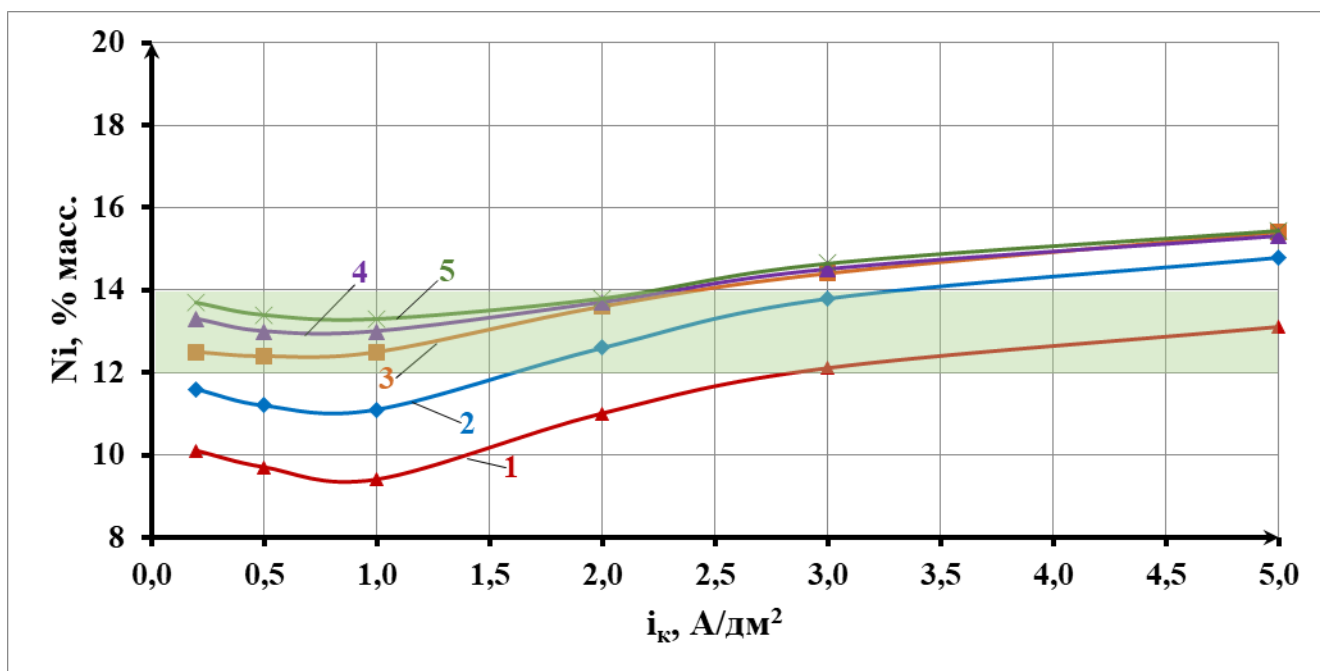
Аналогичные зависимости для электролита, содержащего 0,04 и 0,02 моль/л ионов никеля, приведены на рисунках 3.49 и 3.50.



ТЭА (моль/л): 1 – 0,15; 2 – 0,225; 3 – 0,3; 4 – 0,375; 5 – 0,45

Рисунок 3.49 – Зависимость содержания Ni в Пк от  $i_k$  при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,04$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различной концентрации ТЭА

При снижении концентрации ионов никеля в растворе с 0,06 до 0,04 моль/л содержание никеля в покрытии снижается примерно на 1-2% в диапазоне катодных плотностей тока 0,2-5,0 А/дм².



ТЭА (моль/л): 1 – 0,15; 2 – 0,225; 3 – 0,3; 4 – 0,375; 5 – 0,45

Рисунок 3.50 – Зависимость содержания Ni в Пк от от катодной плотности тока при концентрациях (моль/л) в растворе  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,02$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,14$ , и различной концентрации ТЭА

В электролите с концентрацией  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 моль/л покрытия, содержащие 12-14 % никеля, осаждаются в электролите, содержащем 0,15, 0,225 и 0,3 моль/л ТЭА, в диапазоне катодных плотностей тока 3,0-5,0, 1,5-3,5 и 0,2-2,5 А/дм<sup>2</sup> соответственно.

Таким образом, при сочетании в электролите полиамина ПА3 и аминоспирта ТЭА покрытия, содержащие 12-14 % никеля, осаждаются в узком диапазоне катодных плотностей тока (0,2-2,0 А/дм<sup>2</sup>), как и при использовании в качестве лиганда полиамина ПА3. При этом необходимо отметить, что введение ТЭА в электролит на основе ПА3 способствует улучшению внешнего вида покрытий по сравнению с покрытиями, полученными в растворе на основе ПА3 (рисунок 3.51).

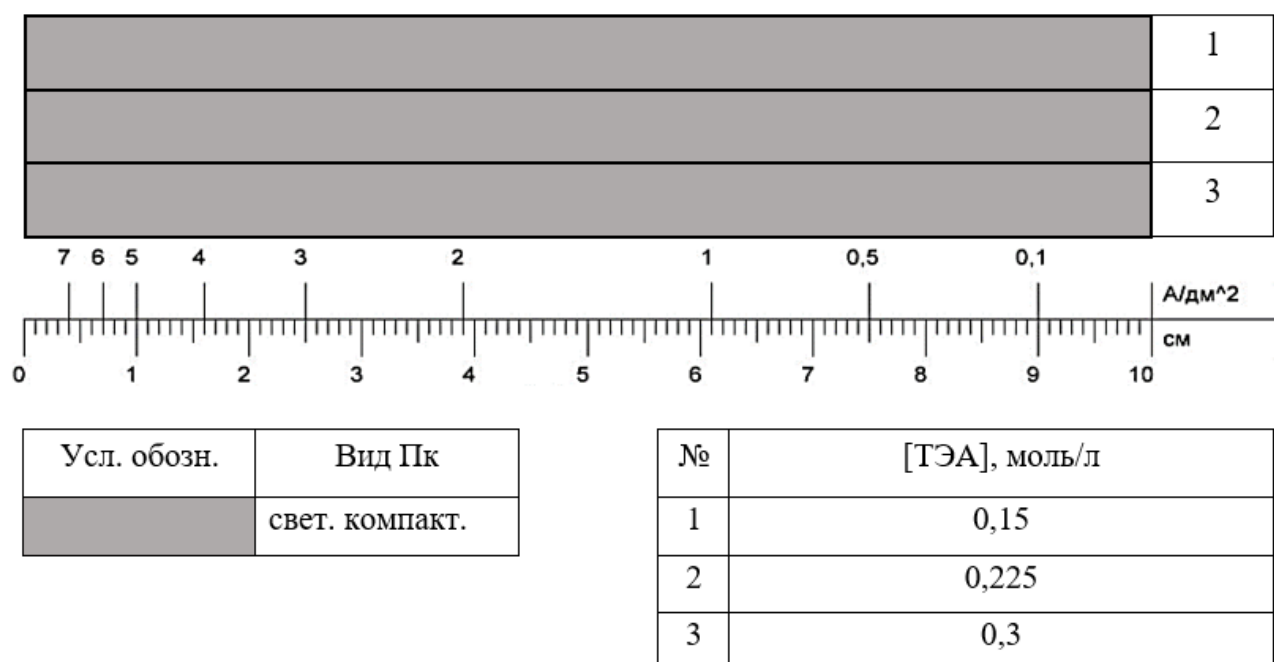


Рисунок 3.51 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$  7 в электролите ( $[\text{Zn}^{2+}]$  0,14;  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,06 моль/л)

### 3.1.3.7 Электролит с двумя аминосодержащими лигандами (ПА3+АС2)

В качестве еще одного лиганда в цинкатном электролите было исследовано соединение – аминоспирт из класса полиалкиленгликолей, обозначенное в работе как АС2.

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 ионов цинка, из чего можно заключить, что никель не образует с АС2 комплексных ионов или других водорастворимых соединений и что может свидетельствовать об образовании растворимых полилигандных (цинкатно-полиалкиленгликолевых) комплексов цинка с АС2.

Была исследована зависимость состава сплава от мольного соотношения  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  и  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  в электролите при различных катодных плотностях тока.

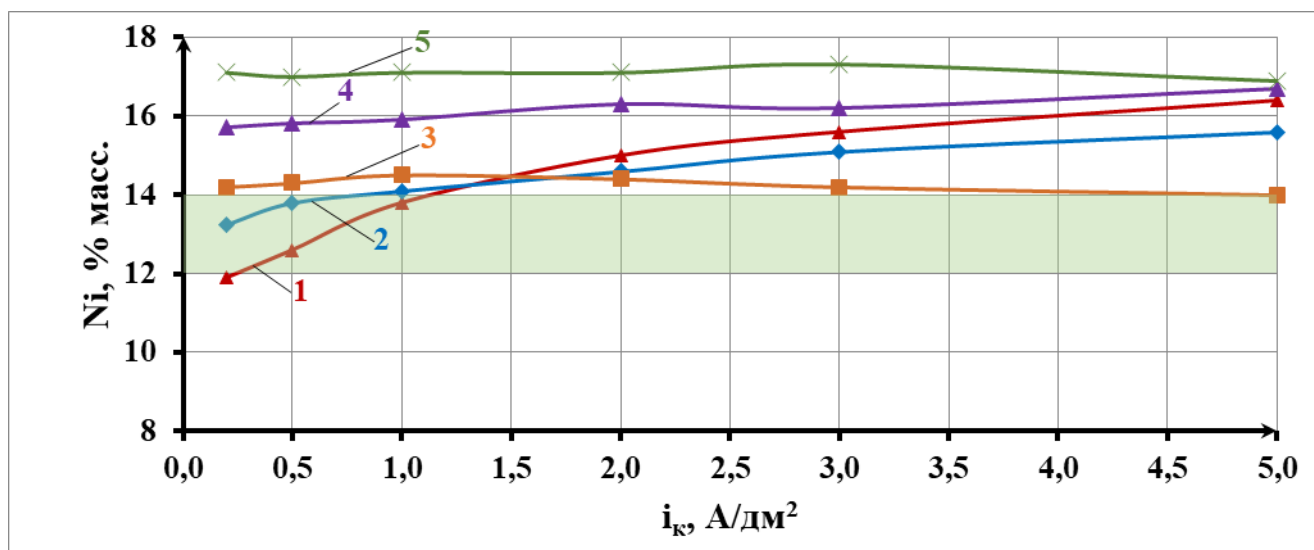
На рисунках 3.52, 3.54 и 3.56 представлены зависимости содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различном соотношении  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  при концентрациях  $[Ni^{2+}]$  в электролите 0,06; 0,04 и 0,02 моль/л. Соответствующие диаграммы качества покрытий для этих электролитов приведены на рисунках 3.53, 3.55 и 3.57.

Можно заметить, что при всех концентрациях никеля в электролите в интервале отношений  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  в электролите от 1:1 до 1:1,5 снижается зависимость состава сплава от катодной плотности тока. При этом покрытия, содержащие 12-14 % Ni, осаждаются во всем исследованном диапазоне катодных плотностей тока при содержании ионов никеля в электролите 0,02 моль/л и значениях  $[Zn^{2+}]/[AC2]$ , равных 1,1 и 1,25. По внешнему виду эти покрытия, согласно диаграмме качества (рисунок 3.57), могут быть охарактеризованы как светлые компактные и, в некотором узком интервале плотности тока, как полублестящие.

С учетом полученных результатов в дальнейших экспериментах, зафиксировав концентрацию ионов никеля в электролите, равную 0,02 моль/л, изменяли содержание  $[Zn^{2+}]$ , при этом соотношение  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  поддерживалось постоянным и равным 1:1.

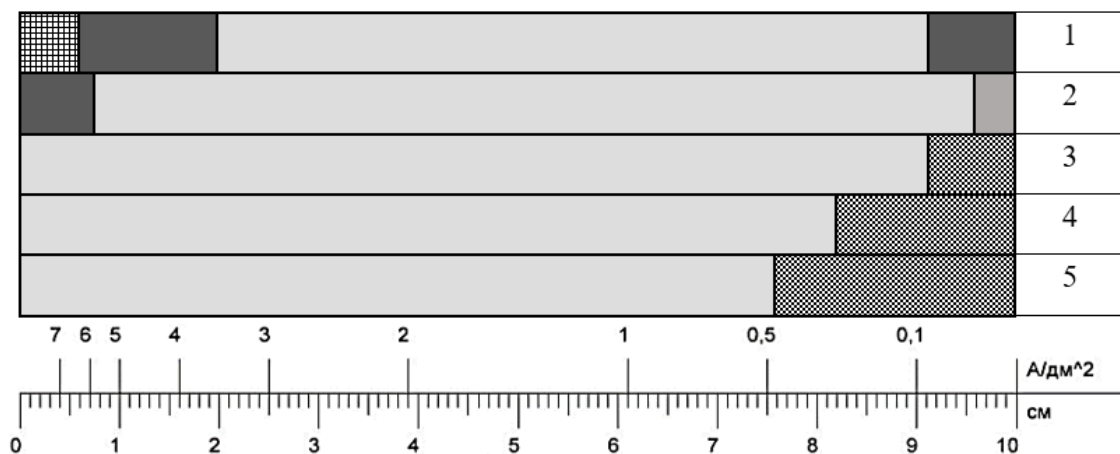
Как видно из приведенных на рисунке 3.58 зависимостей в интервале концентраций ионов цинка в растворе 0,14-0,18 моль/л содержание никеля в покрытии составляет 12-14% во всем исследованном диапазоне плотностей тока.

По внешнему виду эти покрытия, согласно диаграмме качества (рисунок 3.59), могут быть описаны как светлые компактные и, в некоторых узких областях, как полублестящие и матовые.



$[Zn^{2+}]/[AC2]$ : (1) – 1:0,5; (2) – 1:0,75; (3) – 1:1; (4) – 1:1,25; (5) – 1,5

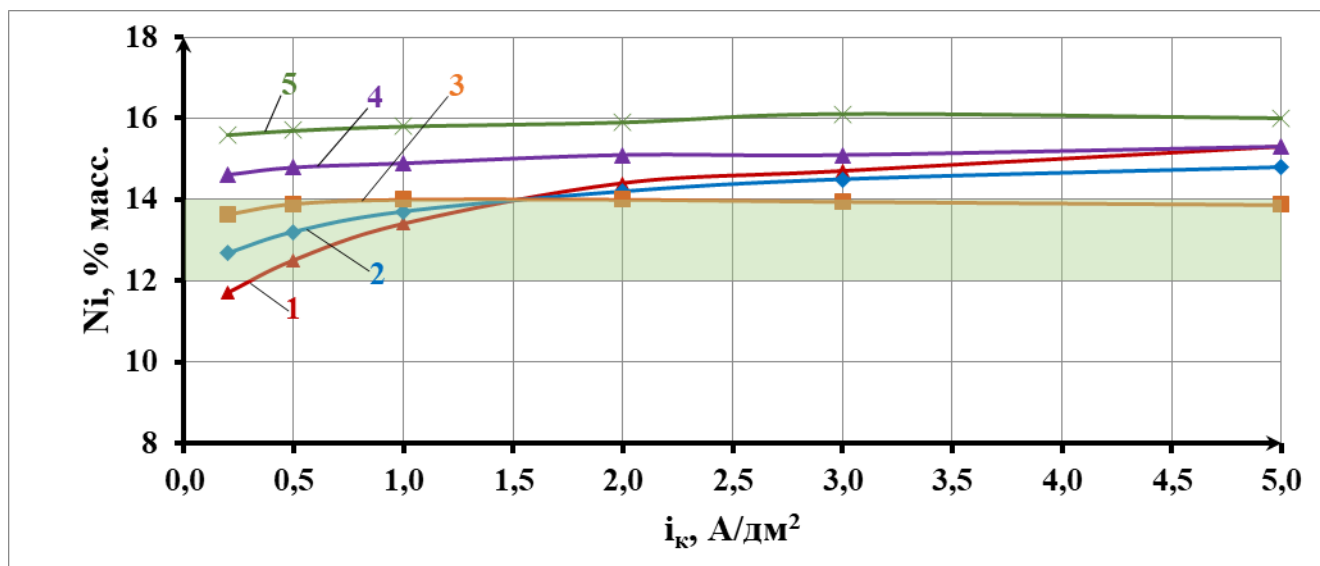
Рисунок 3.52 – Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различных значениях мольного соотношения  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  и концентрациях  $[Zn^{2+}]$  0,14 моль/л и  $[Ni^{2+}]$  0,06 моль/л



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее
	подгар

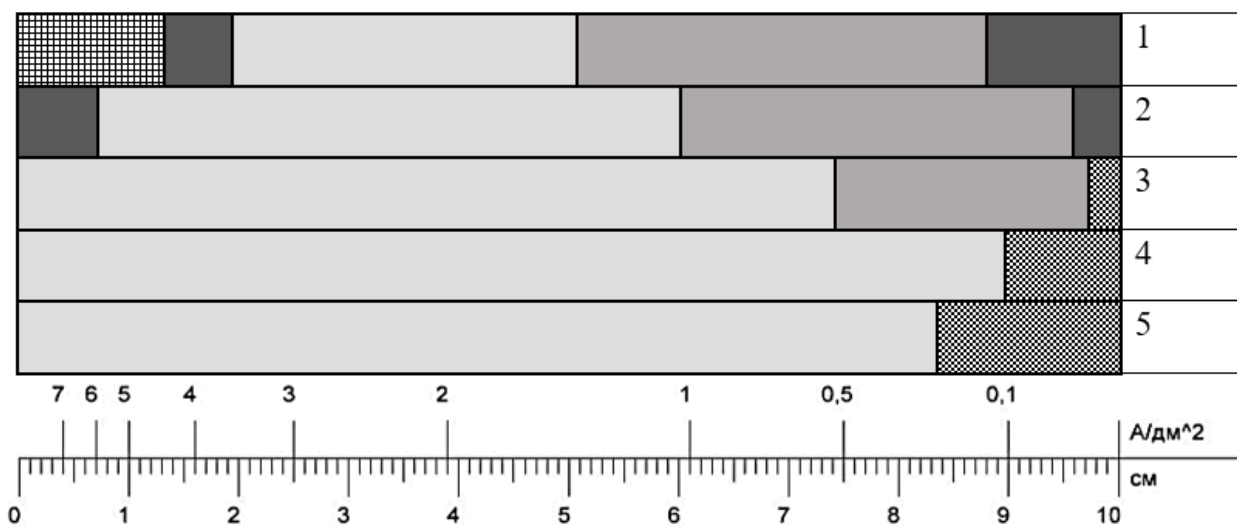
№	$[Zn^{2+}]/[AC2]$	$[AC2]$ , моль/л
1	1:0,5	0,07
2	1:0,75	0,105
3	1:1	0,14
4	1:1,25	0,175
5	1:1,5	0,21

Рисунок 3.53 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  2,3 в электролите ( $[Zn^{2+}]$  0,14;  $[Ni^{2+}]$  0,06 моль/л)



$[Zn^{2+}]/[AC2]$ : (1) – 1:0,5; (2) – 1:0,75; (3) – 1:1; (4) – 1:1,25; (5) – 1,5

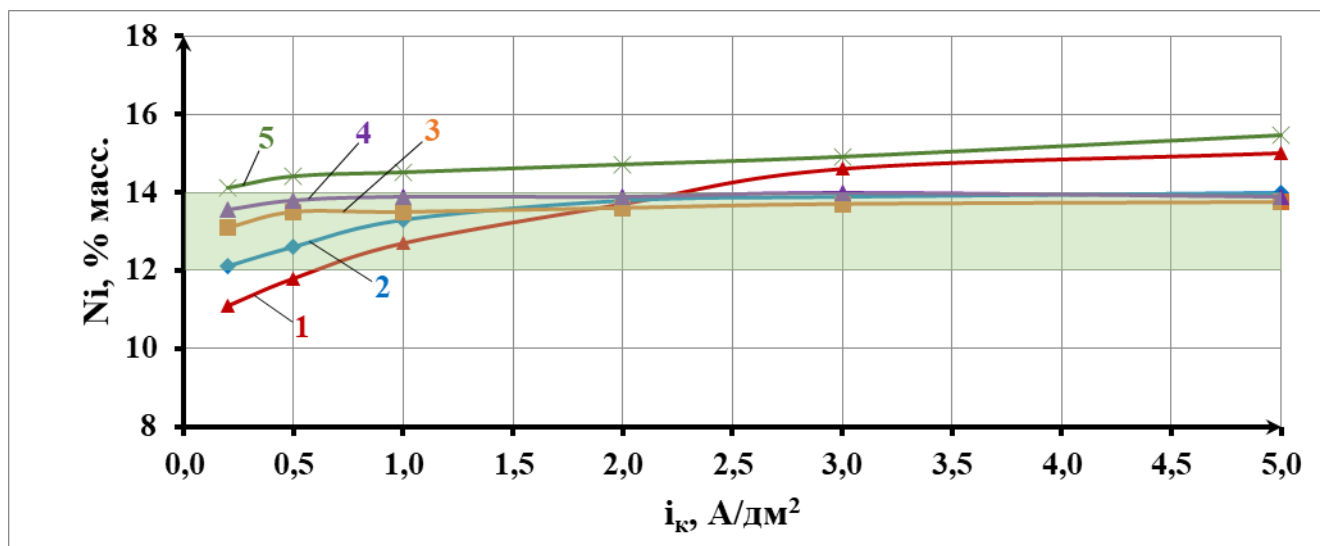
Рисунок 3.54 – Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока и при различных значениях мольного соотношения  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  и концентрациях  $[Zn^{2+}]$  0,14 моль/л и  $[Ni^{2+}]$  0,04 моль/л



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	матовое
	свет. компакт.
	полублестящее
	подгар

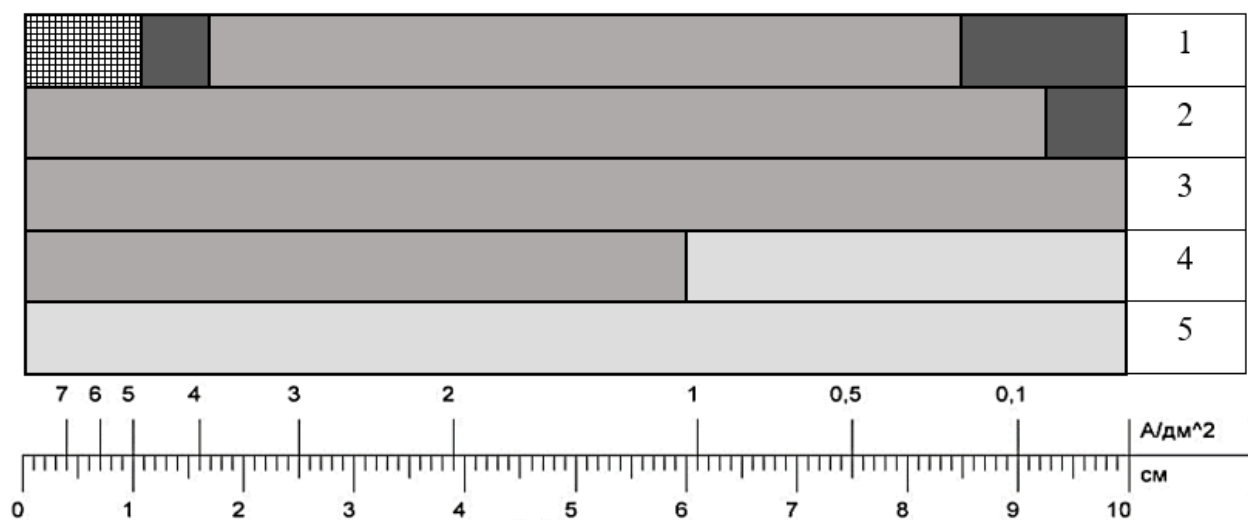
№	$[Zn^{2+}]/[AC2]$	$[AC2]$ , моль/л
1	1:0,5	0,07
2	1:0,75	0,105
3	1:1	0,14
4	1:1,25	0,175
5	1:1,5	0,21

Рисунок 3.55 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  3,5 в электролите ( $[Zn^{2+}]$  0,14;  $[Ni^{2+}]$  0,04 моль/л)



$[Zn^{2+}]/[AC2]$ : (1) – 1:0,5; (2) – 1:0,75; (3) – 1:1; (4) – 1:1,25; (5) – 1,5

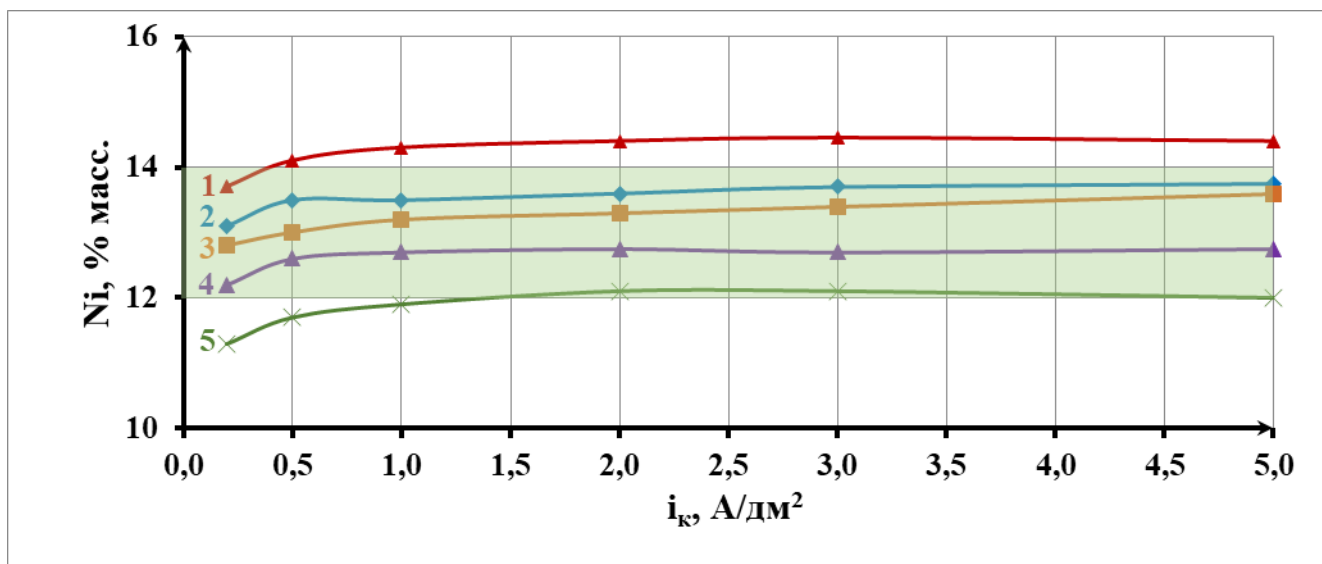
Рисунок 3.56 – Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока и при различных значениях мольного соотношения  $[Zn^{2+}]/[AC2]$  и концентрациях  $[Zn^{2+}]$  0,14 моль/л и  $[Ni^{2+}]$  0,02 моль/л



Усл. обозн.	Вид Пк
	матовое
	свет. компак.
	полублестящее
	подгар

№	$[Zn^{2+}]/[AC2]$	$[AC2]$ , моль/л
1	1:0,5	0,07
2	1:0,75	0,105
3	1:1	0,14
4	1:1,25	0,175
5	1:1,5	0,21

Рисунок 3.57 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  7 в электролите ( $[Zn^{2+}]$  0,14;  $[Ni^{2+}]$  0,02 моль/л)



$[\text{Zn}^{2+}]$ , моль/л: (1) – 0,12; (2) – 0,14; (3) – 0,16; (4) – 0,18; (5) – 0,20 моль/л

Рисунок 3.58 – Зависимость содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различных концентрациях  $[\text{Zn}^{2+}]$  в электролите и мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{AC2}]$  1:1 и концентрации  $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 моль/л

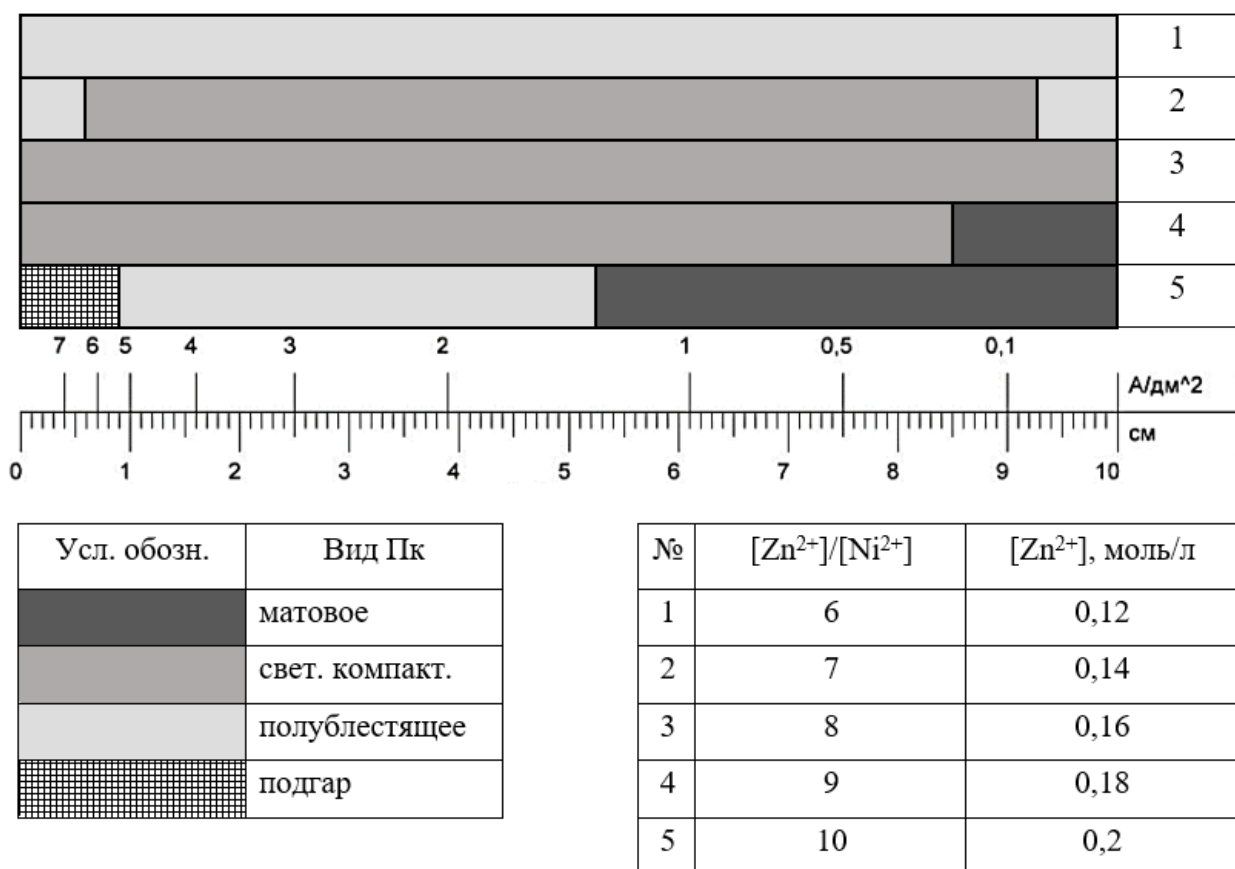


Рисунок 3.59 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при мольном соотношении  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{AC2}]$  1:1 в электролите ( $[\text{AC2}]$  ( $[\text{Ni}^{2+}]$  0,02 моль/л)



Таким образом, установлено, что при всех исследованных концентрациях ионов никеля в растворе (0,06; 0,04 и 0,02 моль/л) введение в раствор аминспирта АС2 снижает зависимость состава сплава от катодной плотности тока в интервале значений отношения  $[Zn^{2+}]/[AC2]$ , равном 0,75-1,25. Кроме того, установлено, что по мере снижения содержания никеля в растворе с 0,06 до 0,02 моль/л (при сохранении содержания цинка – 0,14 моль/л и соотношения  $[Ni^{2+}]/[ПАЗ]$  постоянными, содержание никеля в сплаве снижается с 14-15 до 13-14 % масс. Приведенные на рисунке 3.58 данные свидетельствуют о том, что покрытия требуемого состава осаждаются в интервале значений отношений  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  от 7 до 9.

Кроме того, полученные результаты свидетельствуют, что регулирование состава сплава в рабочем диапазоне плотностей тока может быть достигнуто варьированием соотношений концентраций  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  и  $[Zn^{2+}]/[AC2]$ .

### **3.1.4 Исследование закономерностей процесса осаждения сплава**

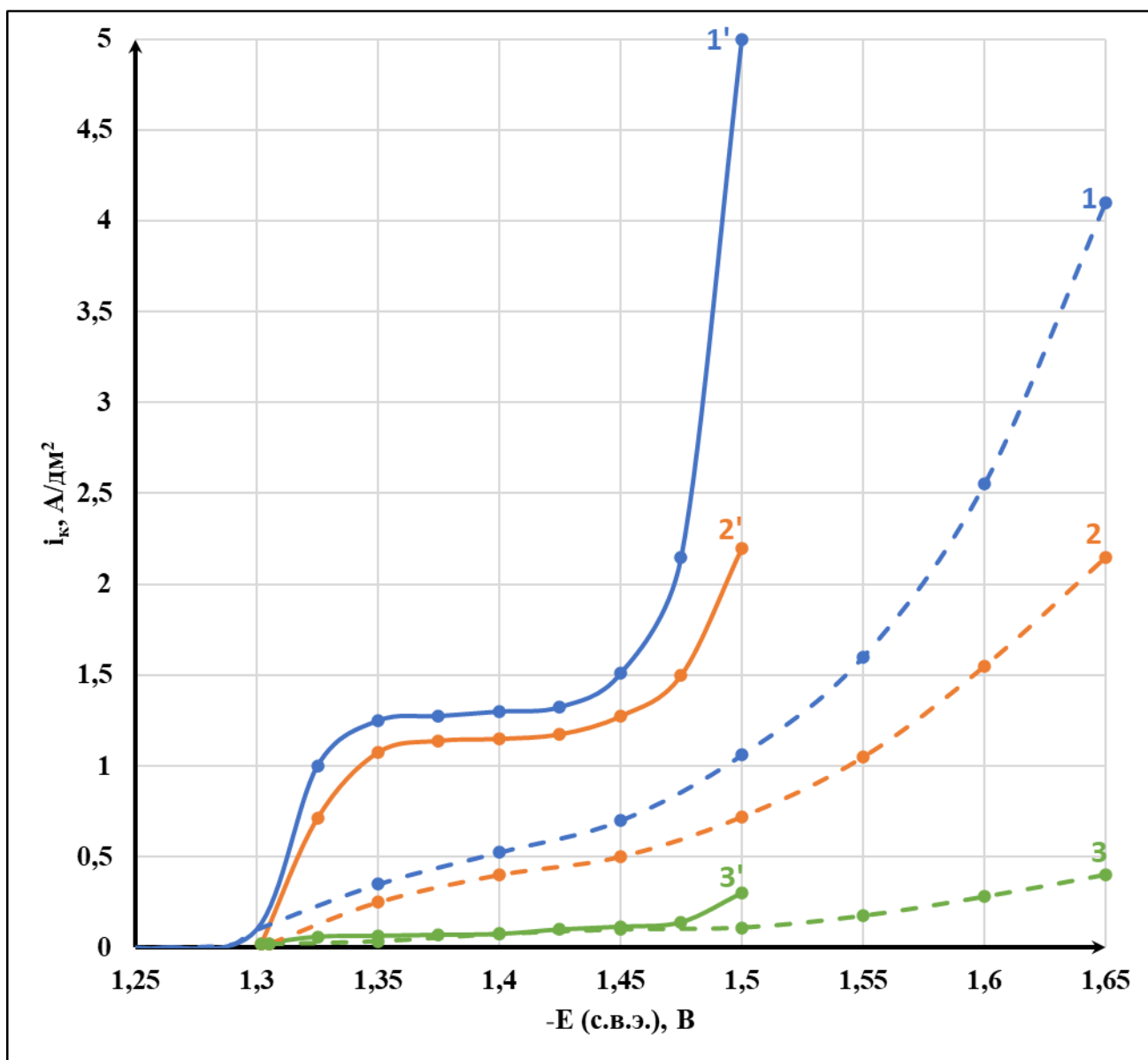
#### **цинк-никель из аминцинкатного электролита**

*(на основе ПАЗ+АС2)*

С учетом полученных результатов для дальнейших исследований был выбран электролит следующего состава, моль/л:  $Zn^{2+}$  (в виде  $ZnO$ ) 0,14–0,18;  $Ni^{2+}$  (в виде  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,015–0,02;  $NaOH$  2,875–3,375; ПАЗ 0,21–0,27; АС2 0,14–0,18.

#### *3.1.4.1 Результаты поляризационных исследований*

Как видно из приведенных на рисунке 3.60 суммарных поляризационных кривых процесса осаждения сплава и парциальных кривых восстановления цинка и никеля, при введении в электролит аминспирта АС2 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 % масс.), существенно расширяется.



Состав электролита, моль/л: 1,2,3-  $\text{Zn}^{2+}$  0,16;  $\text{Ni}^{2+}$  0,02;  $\text{NaOH}$  3,125; ПАЗ 0,24;

AC2 0,16; 1', 2', 3' - тот же электролит без AC2

Рисунок 3.60 – 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 аминокинкатном 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.

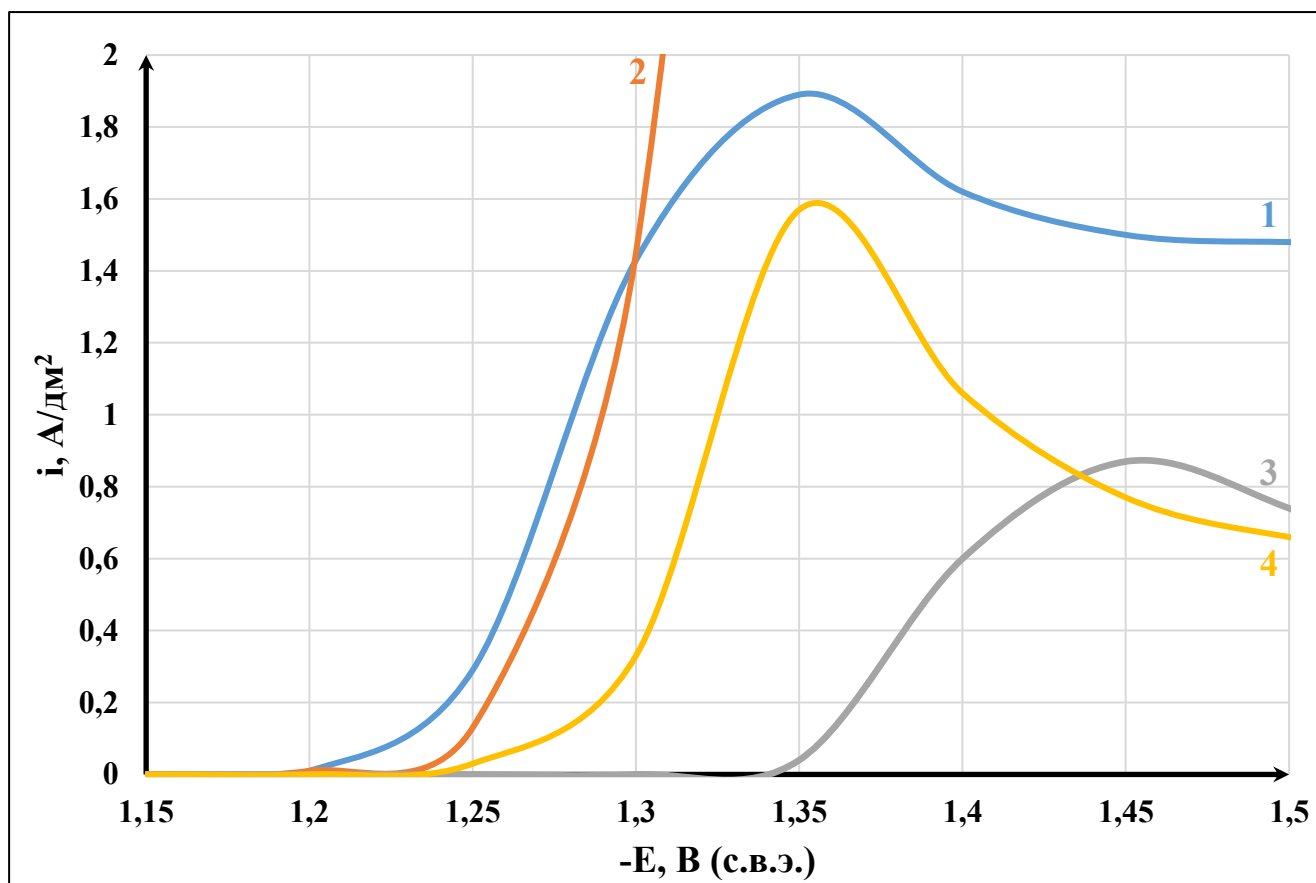
На поляризационной кривой, отвечающей восстановлению цинка из

цинкатного комплекса (рисунок 3.61, кривая 1), отмечается незначительный максимум, который в данном случае, скорее всего, является следствием изменения приэлектродной концентрации 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 3.61, 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  $\{R_3N^+ \cdot H\}$ , что приводит к существенной деполяризации процесса выделения водорода [153]. 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 аминокспирта (АС2) наблюдается значительная поляризация процесса восстановления цинка (рисунок 3.61, 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 аминоксодержащих соединений, поскольку, как видно из вышеописанных парциальных кривых (рисунок 3.60), введение в раствор аминокспирта существенно тормозит процесс восстановления цинка и практически не отражается на скорости восстановления никеля.

Добавление в раствор, содержащий АС2, полиамина ПА3 приводит к некоторой деполяризации процесса (кривая 4, рисунок 3.61), что, возможно, является следствием деполяризации процесса выделения водорода и изменением механизма разряда цинксодержащих ионов.

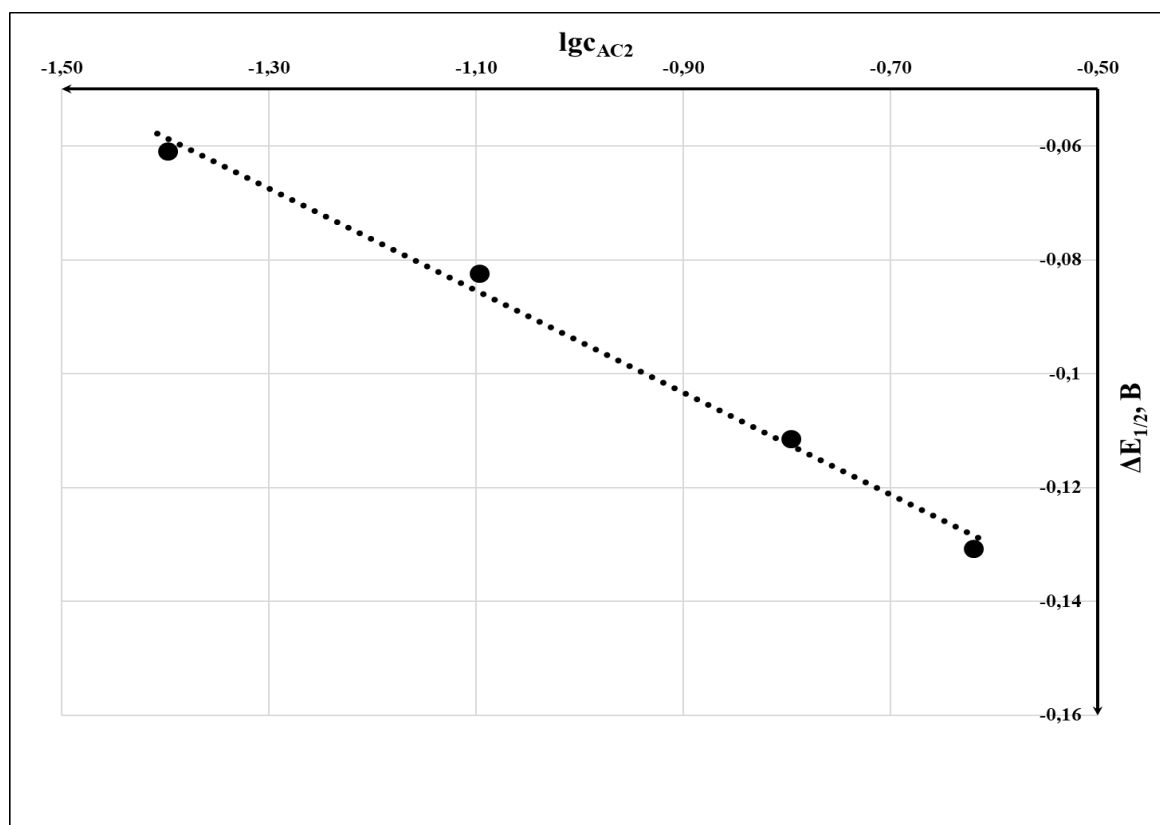


Состав электролита, моль/л: 1-4  $\text{Zn}^{2+}$  0,14, 1 – NaOH 3,125; 2 – NaOH 3,125 + ПАЗ 0,24; 3 – NaOH 3,125 + АС2 0,16; 4 – NaOH 3,125 + ПАЗ 0,24 + АС2 0,16  
(скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

Рисунок 3.61 – Поляризационные кривые восстановления цинка на ртутно-пленочном электроде

Для подтверждения предположения об образовании смешанного комплекса цинка была исследована зависимость потенциала полуволны от логарифма концентрации АС2 в растворе (рисунок 3.62).

Как видно из приведенной на рисунке 3.62 зависимости потенциала полуволны от логарифма концентрации аминспирта в электролите, ингибирование процесса восстановления цинка возрастает с ростом концентрации лиганда, что, очевидно, связано с упрочнением комплексов.



Состав электролита, моль/л:  $Zn^{2+}$  0,14, NaOH 3,125, AC2 0,04-0,24

Рисунок 3.62 – Зависимость потенциала полувольтного процесса восстановления цинка от логарифма концентрации AC2 в растворе

Полученные значения потенциалов полувольтного процесса 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 полувольтного:

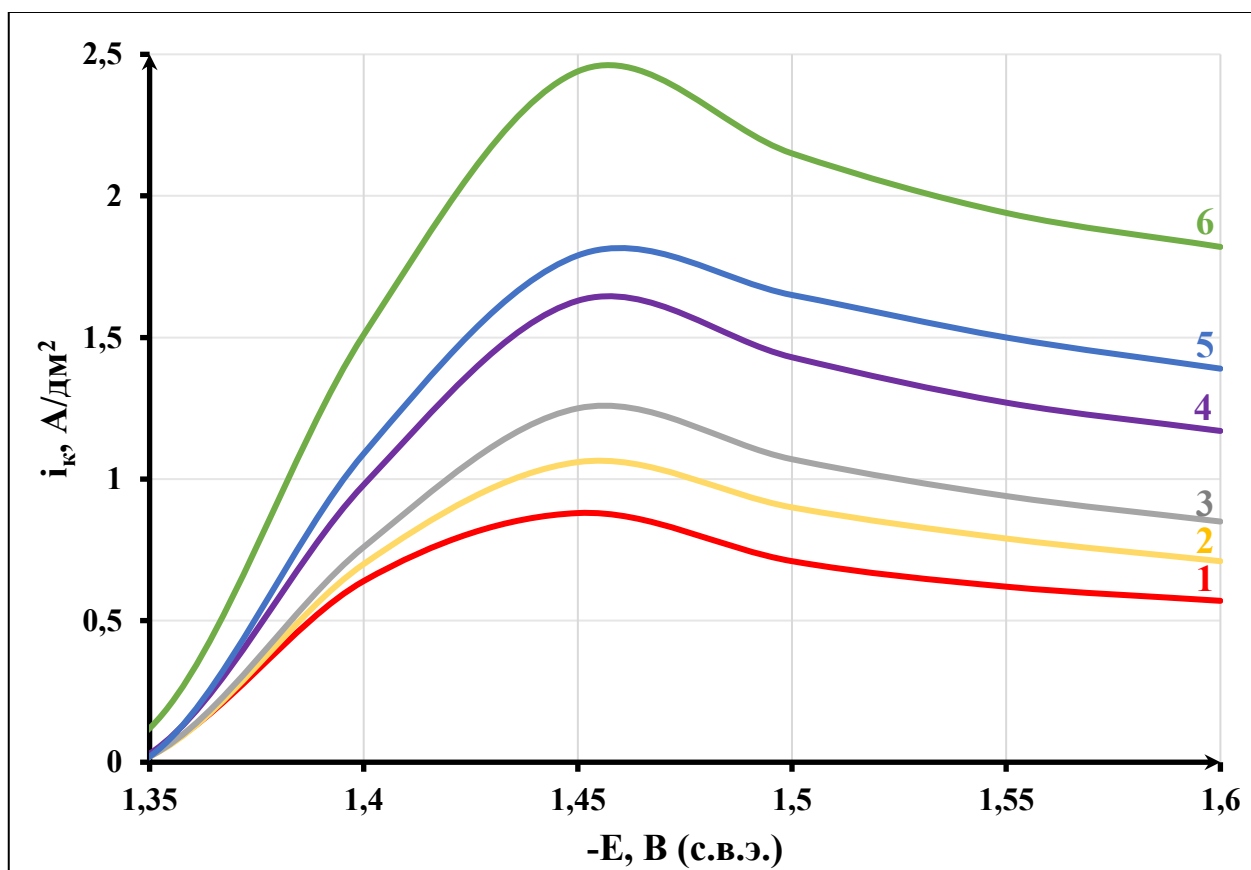
$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = -\frac{0,059}{n} \cdot \lg \beta_p - p \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_L, \text{ где: } C_L - \text{равновесная концентрация}$$

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

Приведенные на рисунке 3.63 поляризационные кривые свидетельствуют об

увеличении значения предельного тока восстановления цинка в электролите, содержащем аминспирт АС2, с увеличением скорости развертки потенциала (рисунок 3.63), что также подтверждает диффузионную, а не адсорбционную природу предельного тока процесса восстановления цинка. Это согласуется с вышеописанным предположением о том, что ингибирование процесса восстановления цинка не является следствием адсорбции на поверхности электрода аминоксодержащих соединений.

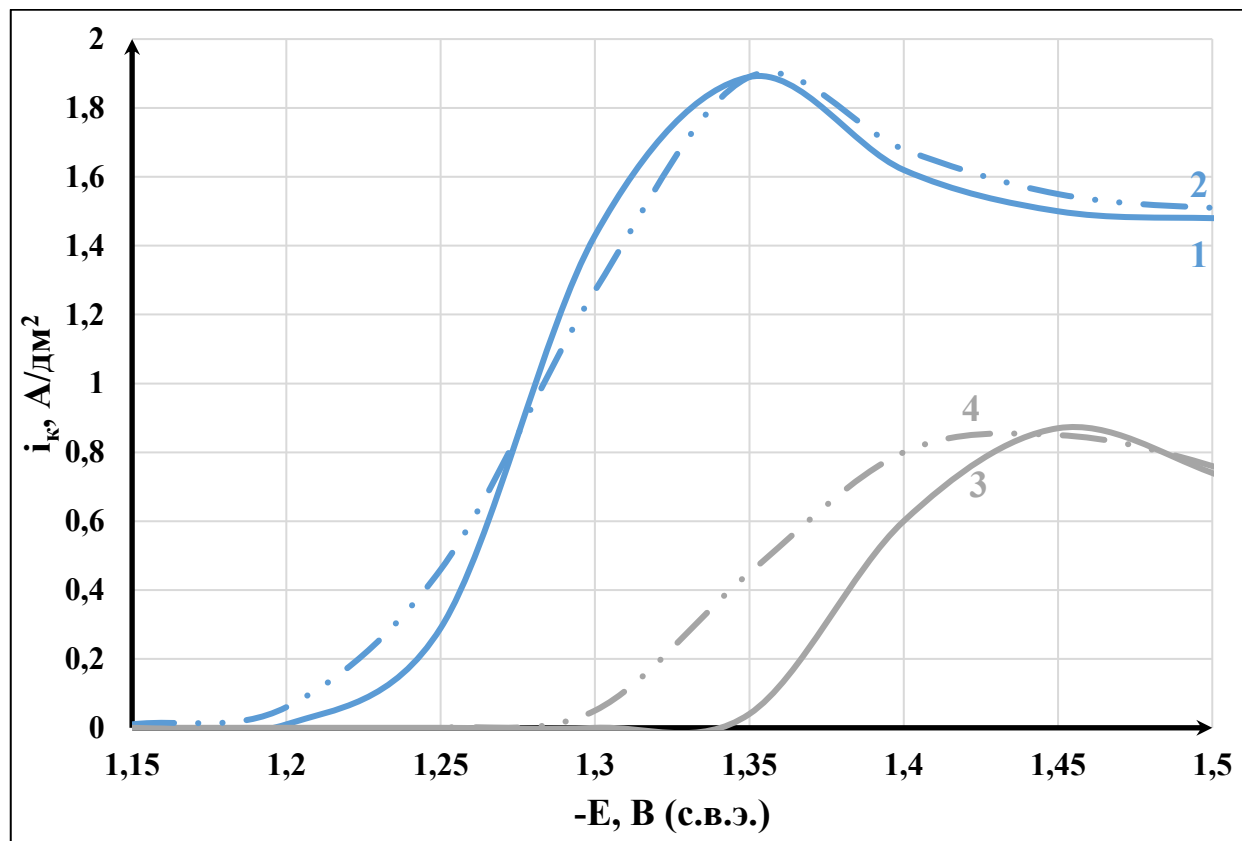


Состав электролита, моль/л:  $\text{Zn}^{2+}$  0,14, NaOH 3,125, АС2 0,16,  
 скорость развертки потенциала, мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 60; 6 – 90

Рисунок 3.63 – Поляризационные кривые восстановления цинка  
 на ртутно-пленочном электроде при различной скорости развертки потенциала

Следует отметить, что потенциал начала восстановления цинка, а также значение предельного тока мало зависят от концентрации NaOH в растворе (рисунок 3.64), а потенциал полуволны достаточно точно соответствует 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

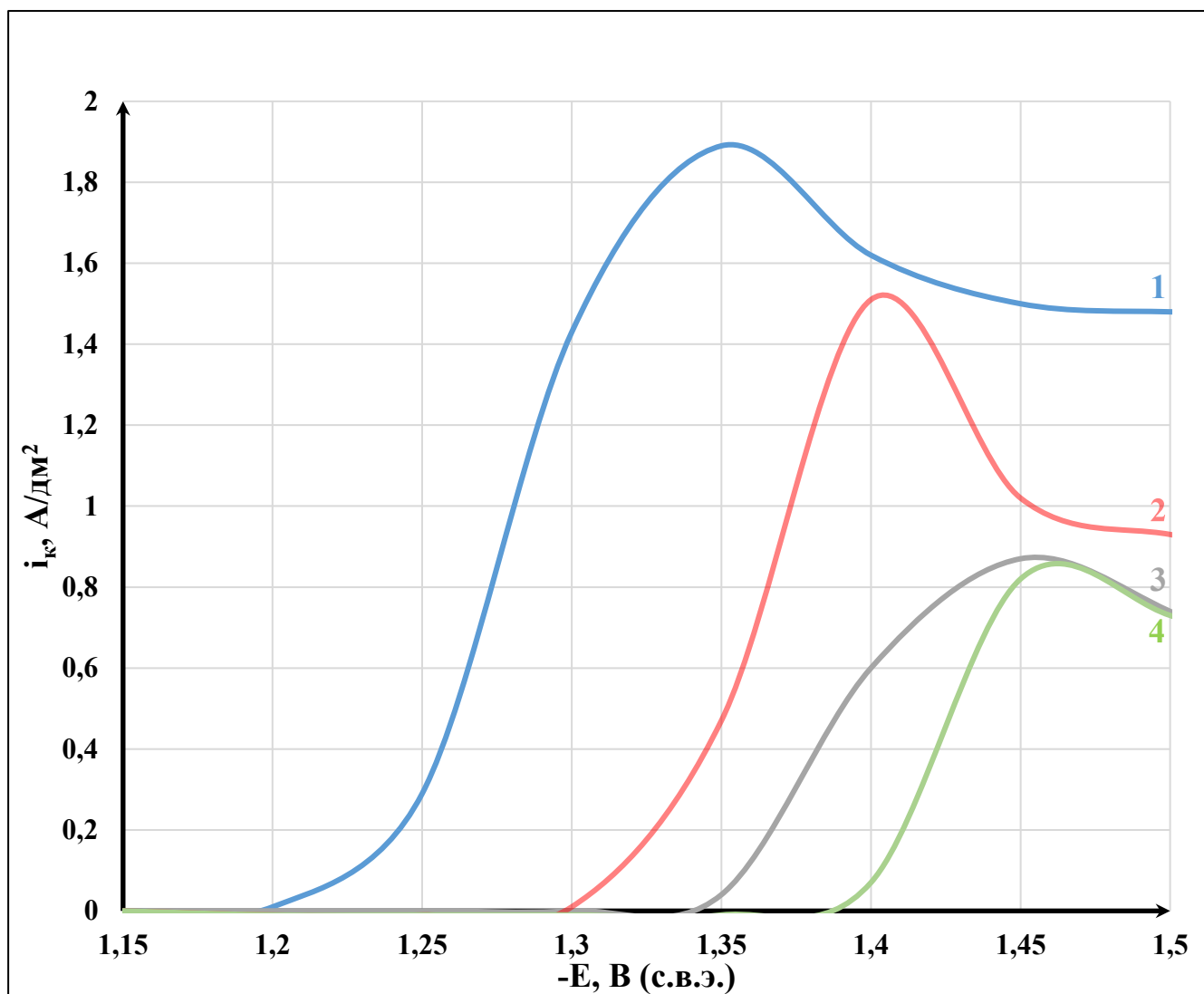
аминоспирта АС2 существенно сдвигает потенциал начала восстановления в сторону отрицательных значений (в обоих случаях ~ на 0,15 В), что также косвенно подтверждает образование более устойчивого комплексного соединения цинка в таком растворе.



Состав электролита, моль/л: (1-4)  $\text{Zn}^{2+}$  0,14, (1) – 3,125 NaOH; (2) – 1,56 NaOH; (3) – 3,125 NaOH+0,16 АС2; (4) – 1,56 NaOH+0,16 АС2  
(скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

Рисунок 3.64 – Поляризационные кривые осаждения цинка на ртутно-пленочном электроде из растворов с различной концентрацией NaOH

С ростом концентрации аминоспирта АС2 в электролите, как и следовало ожидать, поляризационные кривые восстановления цинка все более смещаются в отрицательную область, а величина тока уменьшается с ростом его концентрации до 0,16 моль/л, дальнейшее увеличение содержания АС2 практически не отражается на максимальном значении тока (рисунок 3.65).

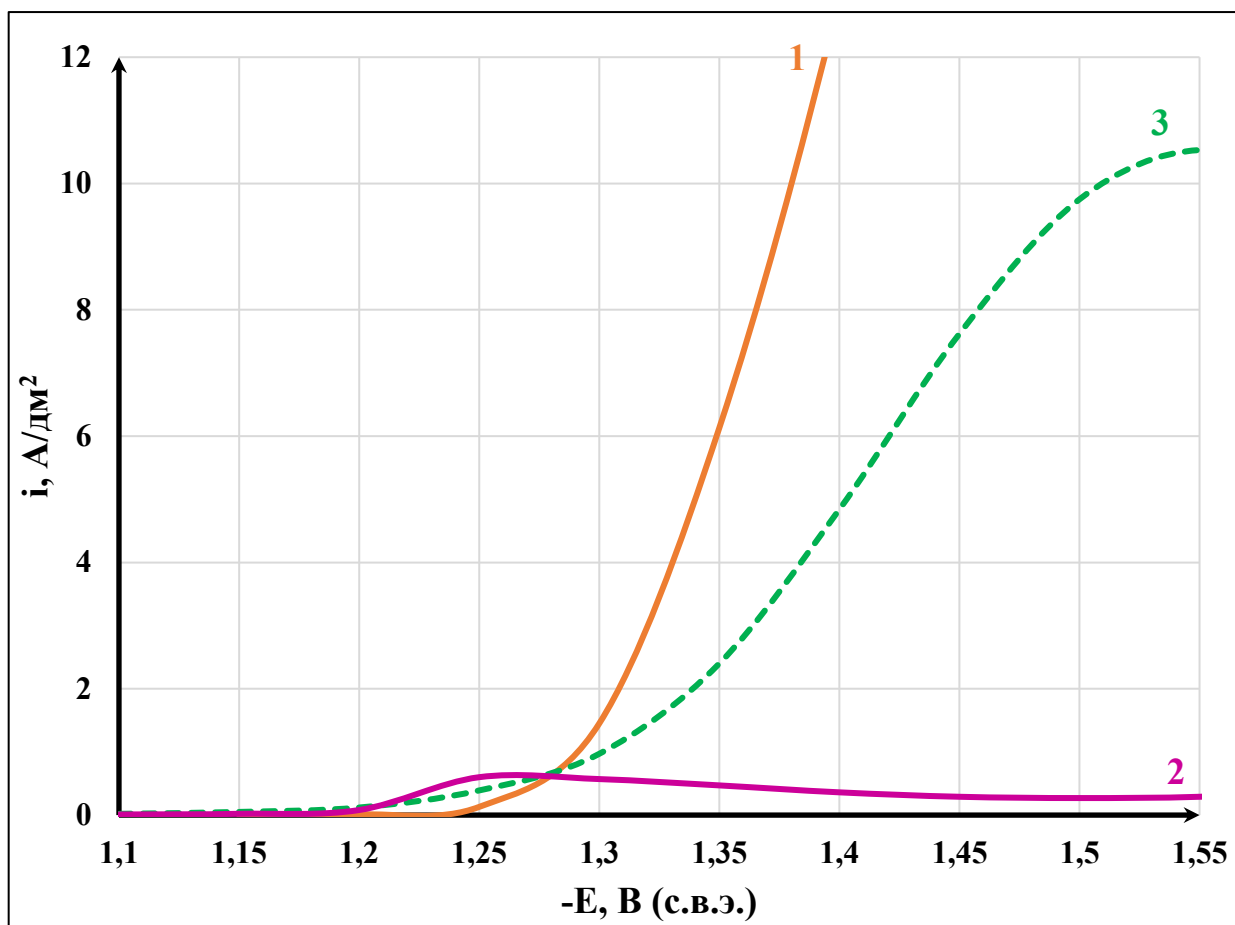


Состав электролита, моль/л: (1-4)  $\text{Zn}^{2+}$  0,14, NaOH 3,125, AC2 (1) – 0; (2) – 0,08; (3) – 0,16; (4) – 0,24 (скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

Рисунок 3.65 – Поляризационные кривые осаждения цинка на ртутно-пленочном электроде при различной концентрации AC2 в электролите

Представленные на рисунке 3.66 поляризационные кривые осаждения сплава цинк-никель, и индивидуальные кривые восстановления цинка и никеля из электролита в отсутствие AC2 показывают, что ионы никеля из комплексного соединения с ПАЗ начинают восстанавливаться при более положительных потенциалах по сравнению с восстановлением цинка.





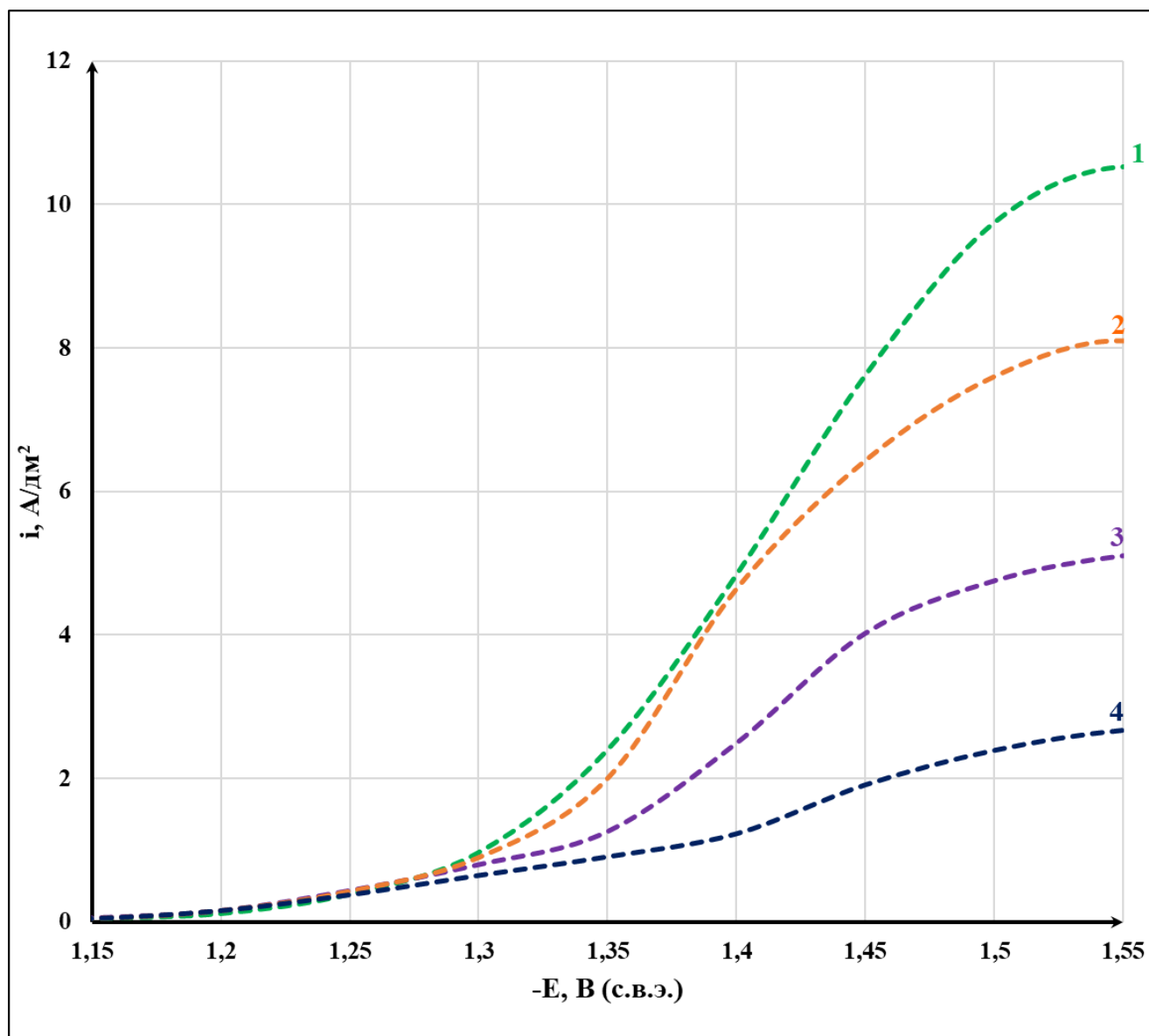
Состав электролита, моль/л: (1-4) NaOH 3,125, ПАЗ 0,24, (1) – 0,14  $Zn^{2+}$ ; (2) – 0,02  $Ni^{2+}$ ; (3) – 0,14  $Zn^{2+}$ , 0,02  $Ni^{2+}$  (скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

Рисунок 3.66 – Поляризационные кривые осаждения (1) – цинка, (2) – никеля, (3) – сплава цинк-никель на ртутно-пленочном электроде

С учетом положения индивидуальных поляризационных кривых восстановления цинка и никеля можно предположить следующий механизм сплавообразования: более электроположительный металл (никель) восстанавливается на предельном токе, а более отрицательный (цинк) – на смешанном контроле. В этом случае с ростом плотности тока содержание никеля в сплаве должно было бы понижаться, однако этого не наблюдается на приведенных на рисунке 3.60 зависимостях. По-видимому, это объясняется возрастающим с плотностью тока перемешивающим действием водорода, поскольку выход по току сплава с ростом плотности тока, как было показано выше, существенно падает.

Приведенные на рисунке 3.67 поляризационные кривые осаждения сплава показывают, что возрастание концентрации  $AC_2$  в растворе, как и в случае

индивидуального восстановления цинка, приводит к снижению предельного тока, однако смещения потенциала начала восстановления сплава в отрицательную область не происходит. Это приводит к снижению содержания цинка в сплаве, а также косвенно свидетельствует о том, что аминоспирт влияет только на процесс восстановления в сплав цинка.



Состав электролита, моль/л: (1-4) 0,14  $Zn^{2+}$ , 0,02  $Ni^{2+}$ , 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 3.67 – Поляризационные кривые осаждения сплава цинк-никель на ртутно-пленочном электроде в растворах с различным содержанием аминоспирта АС2

### 3.1.4.2 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 эта добавка расходуется в процессе электроосаждения.

В качестве ингибитора-выравнивателя были исследованы такие соединения, как полиэтиленимин (PEI), сополимер диметиламина, этилендиамина и эпихлоргидрина (DPE), сополимер соединений, содержащих хлорэтиловую группу, эфирную связь, диметиламинопропильные группы, связанные с мочевиной (PQ2), и сополимер акриламида с четвертичным аммониевым основанием (Б1).

При использовании в качестве ингибитора-выравнивателя полиэтиленимина наблюдается улучшение внешнего вида покрытия. При увеличении его содержания в растворе до 0,15 г/л расширяется область получения полублестящих покрытий в сторону высоких значений (до  $\sim 1,2$  А/дм<sup>2</sup>), однако дальнейшее увеличение его содержания в растворе практически не влияет на внешний вид покрытия (рисунок 3.68).

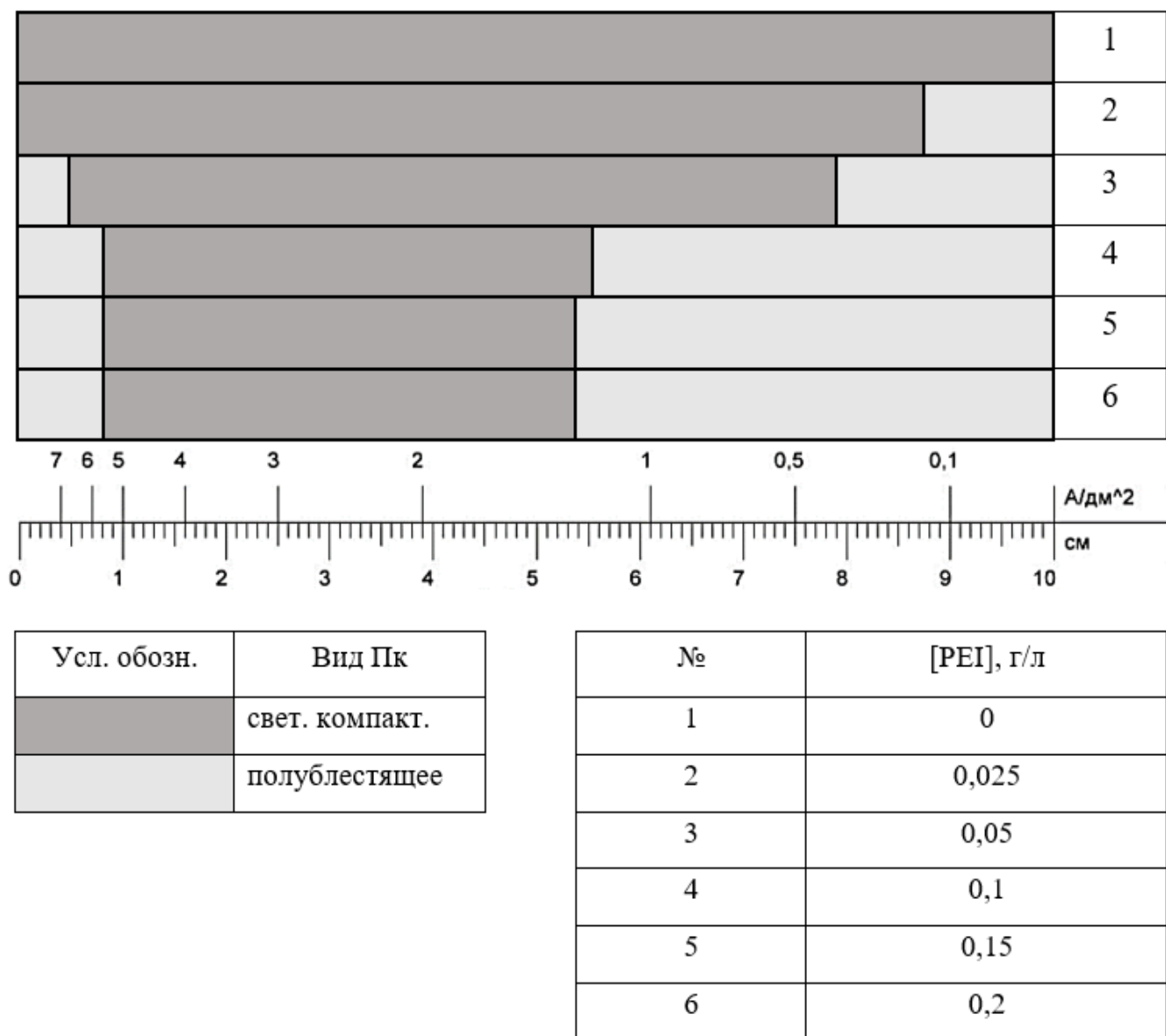


Рисунок 3.68 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при электроосаждении в разработанном электролите с добавкой PEI

Применение в качестве ингибитора-выравнивателя сополимера диметиламина, этилендиамина и эпихлоргидрина (DPE) также, как и в случае полиэтиленполиамина, способствует некоторому улучшению внешнего вида покрытия в области низких катодных плотностей тока (до  $\sim 0,8$  А/дм<sup>2</sup>), при этом дальнейшее увеличение его содержания в растворе практически не влияет на внешний вид покрытия, а при достижении его концентрации в растворе 0,2 г/л в области высоких катодных плотностей тока наблюдается ухудшение качества покрытия (рисунок 3.69).

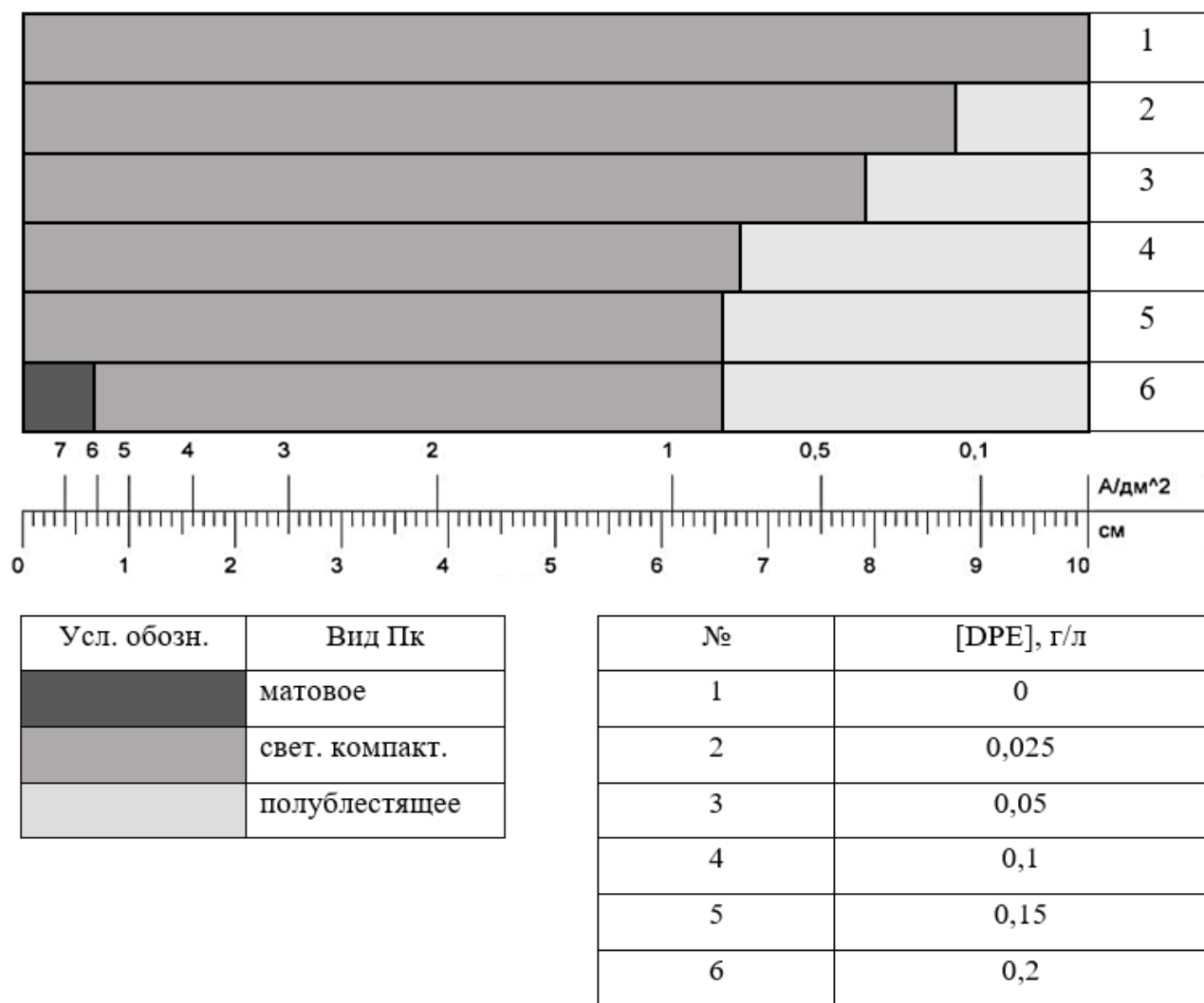
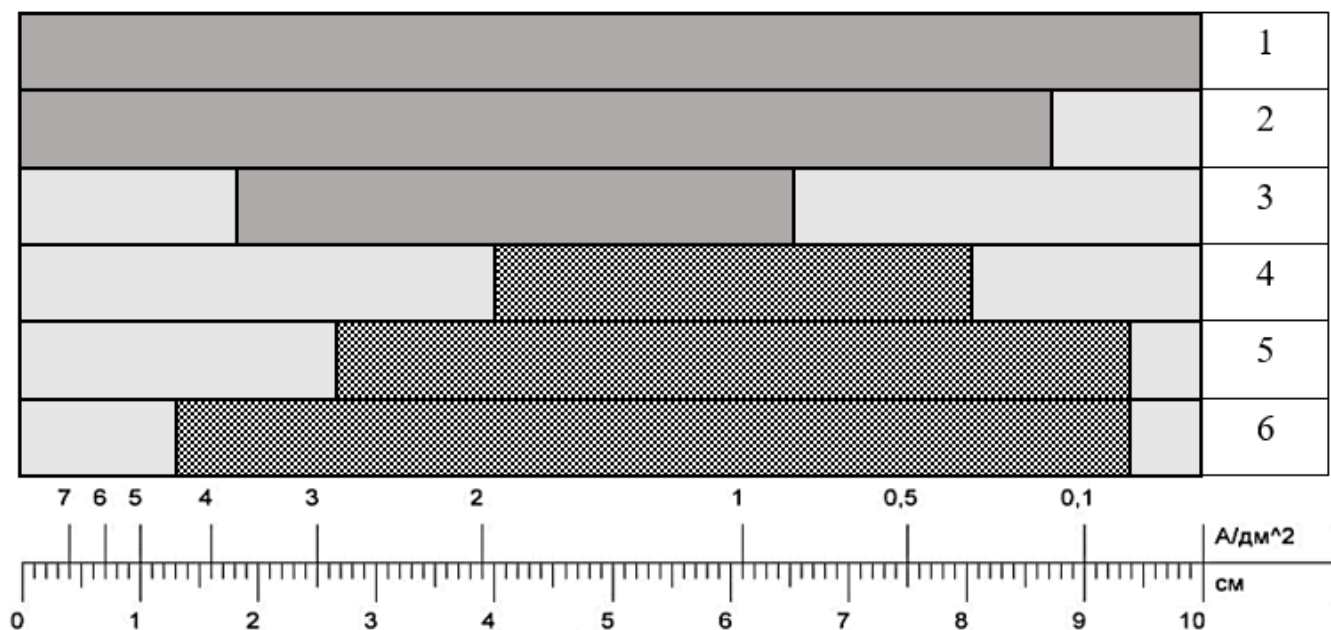


Рисунок 3.69 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при электроосаждении в разработанном электролите с добавкой DPE

При введении в качестве ингибитора-выравнивателя сополимера соединений, содержащих хлорэтиловую группу, эфирную связь, диметиламинопропильные группы, связанные с мочевиной (PQ2), в диапазоне концентраций 0,025-0,05 г/л наблюдается улучшение внешнего вида покрытия как в области высоких катодных плотностей тока ( $\geq 3,5$  А/дм<sup>2</sup>), так и в области низких катодных плотностей тока ( $\leq 0,8$  А/дм<sup>2</sup>), однако дальнейшее увеличение содержания PQ2 в растворе приводит к появлению области неоднородного покрытия, которая увеличивается по мере увеличения содержания PQ2 (рисунок 3.70).



Усл. обозн.	Вид Пк
	неоднородное
	свет. компакт.
	полублестящее

№	[PQ-2], г/л
1	0
2	0,025
3	0,05
4	0,1
5	0,15
6	0,2

Рисунок 3.70 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при электроосаждении в разработанном электролите с добавкой PQ-2

Введение в качестве ингибитора-выравнивателя сополимера акриламида с четвертичным аммониевым основанием (Б1) в диапазоне концентраций 0,05-0,15 г/л способствует формированию равномерных полублестящих покрытий сплавом цинк-никель во всем исследованном диапазоне катодных плотностей тока. Увеличение содержания Б1 в растворе до 0,2 г/л приводит к появлению области неоднородного покрытия при катодной плотности тока  $>6,0 \text{ А/дм}^2$  (рисунок 3.71).

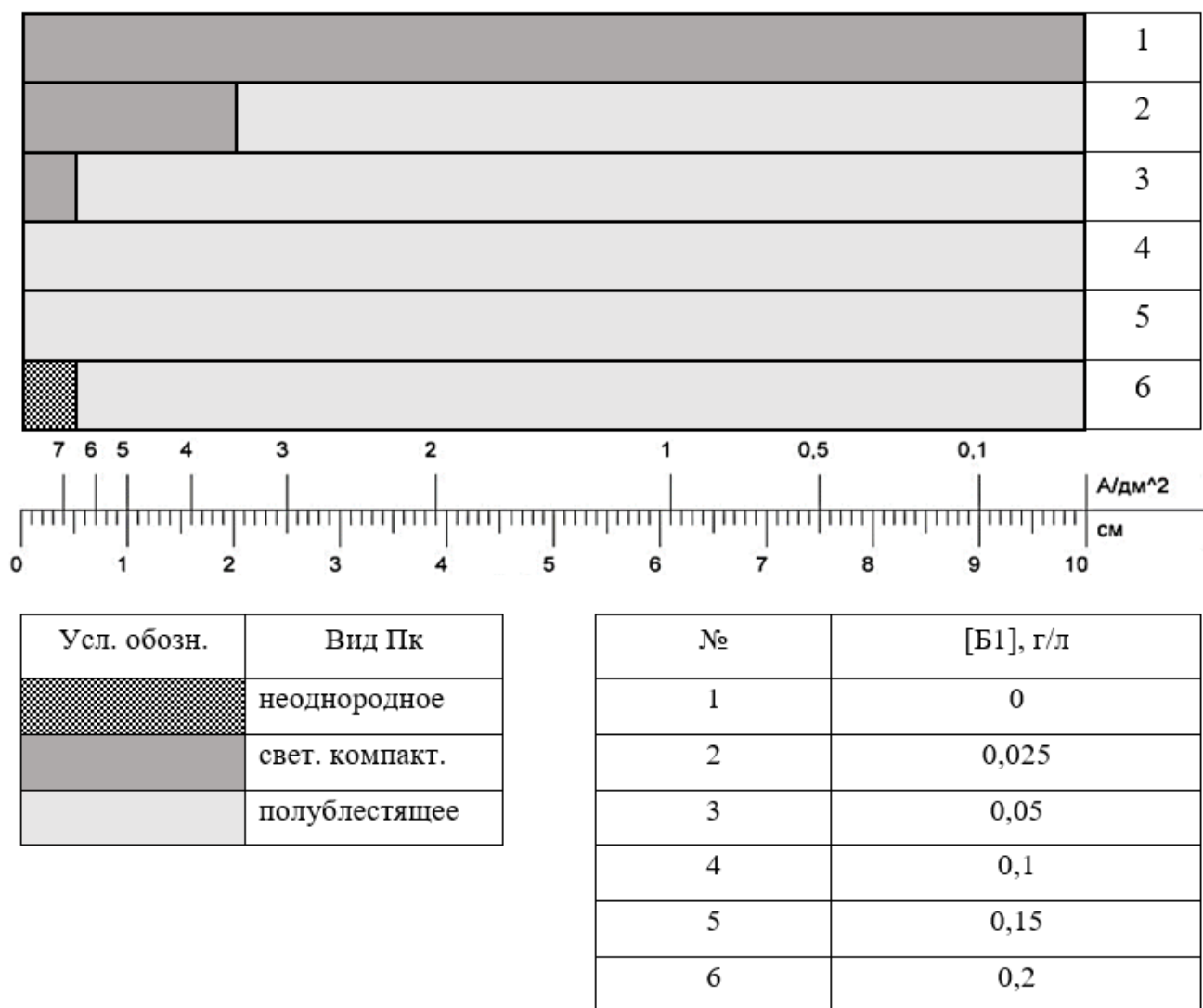


Рисунок 3.71 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при электроосаждении в разработанном электролите с добавкой Б1

Таким образом, в качестве ингибитора-выравнивателя был выбран сополимер акриламида с четвертичным аммониевым основанием (Б1), позволивший в диапазоне концентраций 0,05-0,15 г/л получить полублестящие покрытия сплавом цинк-никель при катодной плотности тока 0,2-5,0 А/дм².

В качестве основного блескообразователя исследованы соединения из класса этоксилированных ненасыщенных спиртов (РМЕ) и класса четвертичных аммониевых солей (Б2).

Введение в раствор, содержащий 0,1 г/л ингибитора-выравнивателя Б1, в качестве основного блескообразователя соединения из класса этоксилированных ненасыщенных спиртов (РМЕ) во всем исследованном диапазоне концентраций

приводит к ухудшению внешнего вида цинк-никелевых покрытий в области высоких катодных плотностей тока, причем при увеличении содержания РМЕ в растворе область матового покрытия расширяется в сторону низких значений (рисунок 3.72).

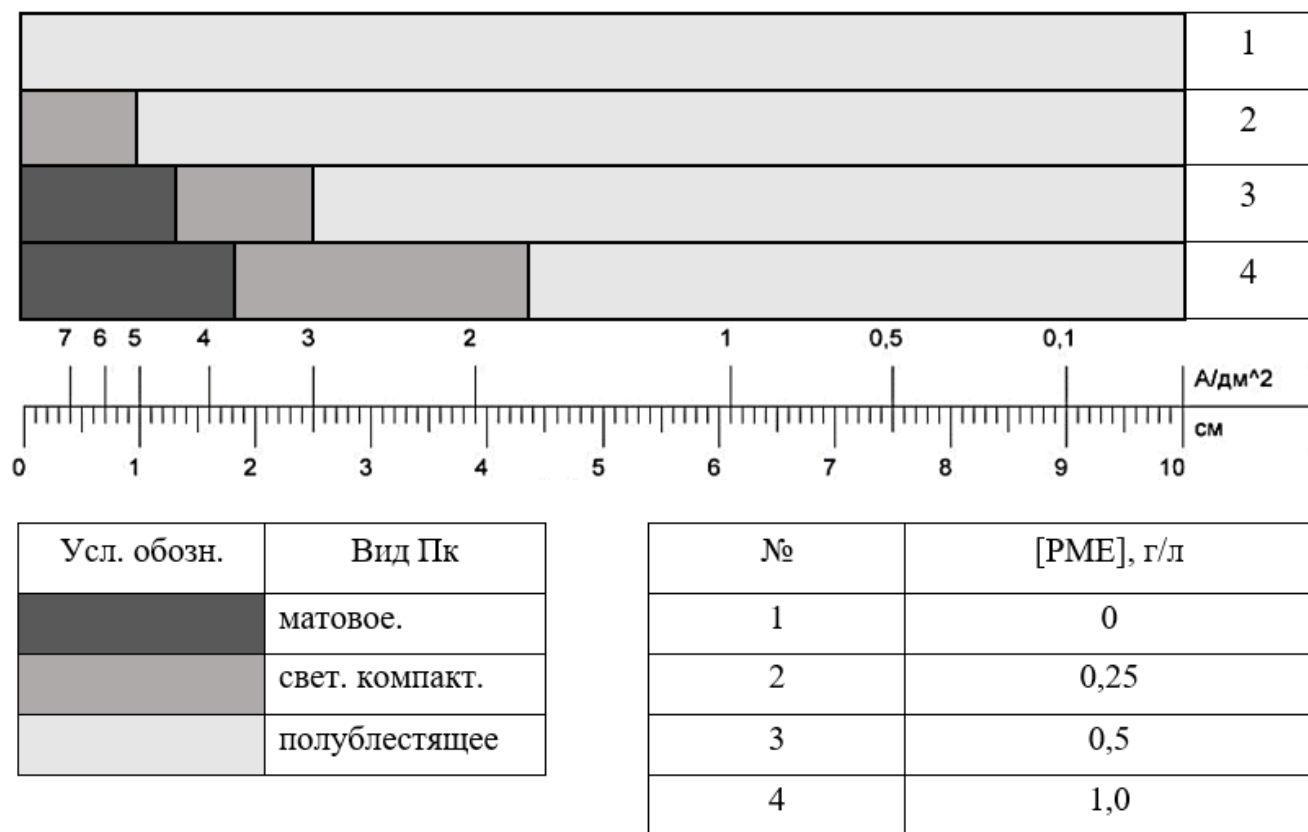


Рисунок 3.72 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при электроосаждении в разработанном электролите с добавкой Б1 и РМЕ

Применение в качестве основного блескообразователя соединения из класса четвертичных аммониевых солей (Б2) (рисунок 3.73) в диапазоне концентраций 0,05-0,15 г/л (совместно с ингибитором-выравнивателем Б1) позволяет осаждать блестящие покрытия сплавом цинк-никель во всем исследованном диапазоне катодных плотностей тока 0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации Б2 до 0,2 г/л приводит к появлению области неоднородного покрытия при катодной плотности  $\geq 6,0$  А/дм<sup>2</sup>.



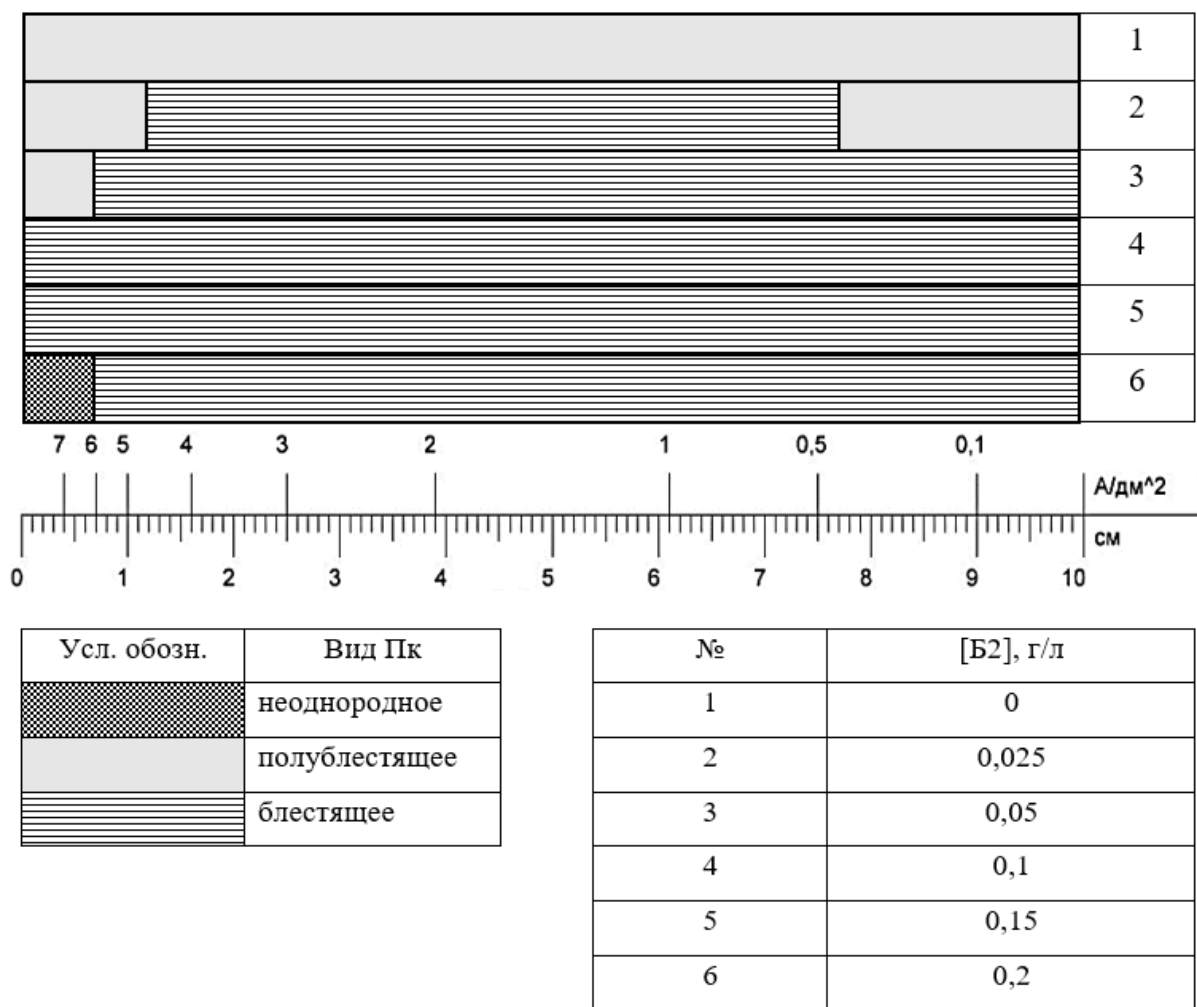


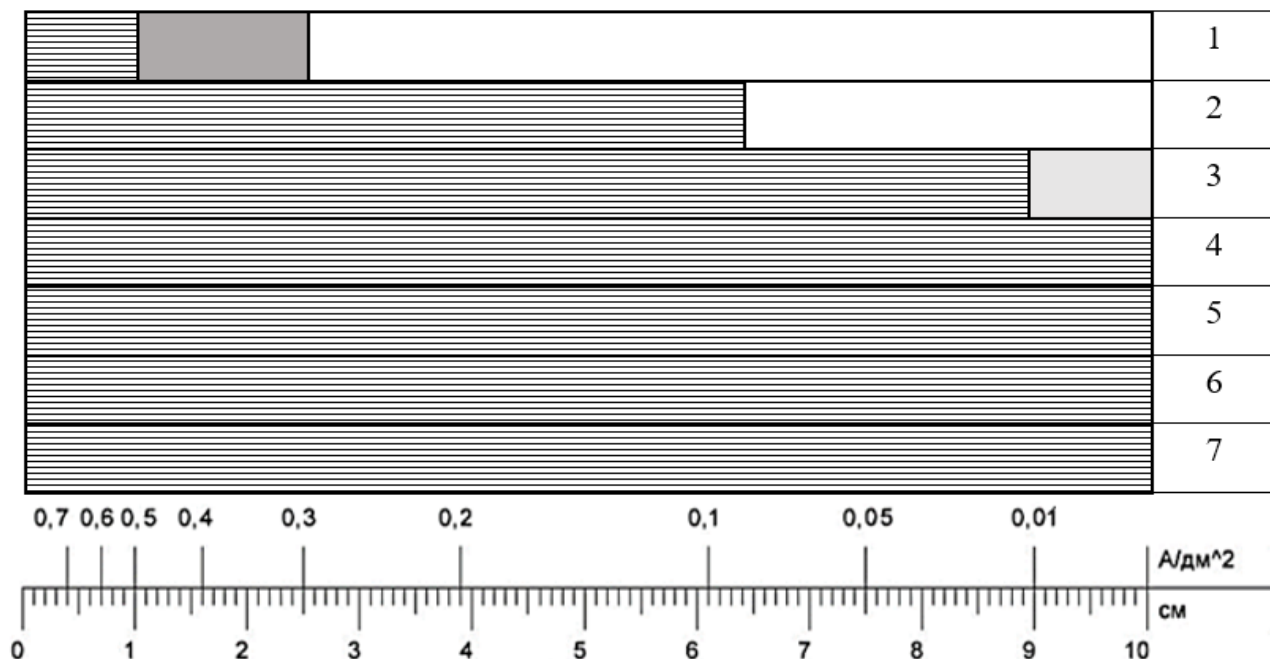
Рисунок 3.73 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при электроосаждении в разработанном электролите с добавкой Б1 при различной концентрации добавки Б2

Таким образом, наиболее эффективной оказалась комбинация добавок ингибитора-выравнивателя Б1 и блескообразователя Б2 в количестве 0,1 г/л каждой.

При работе в области крайне 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 (1 на рисунке 3.74).

С учетом литературных сведений [154, 104] была подобрана добавка Б3 – соединение, содержащее полуметалл в неопределенной степени окисления, введение которой в электролит (в количестве 0,08-0,2 г/л) позволило расширить

рабочий диапазон плотностей тока в сторону низких значений – до  $0,01 \text{ А/дм}^2$  (рисунок 3.74).

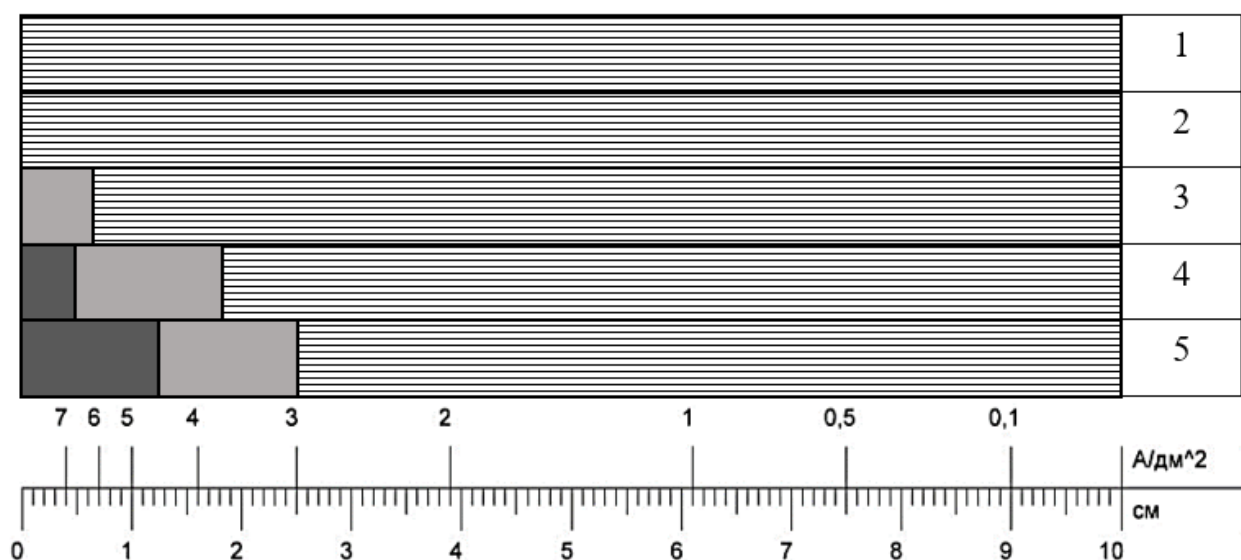


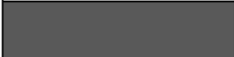


Усл. обозн.	Вид Пк
	непокрытие
	свет. компакт.
	блестящее

№	[БЗ], г/л
1	0
2	0,04
3	0,06
4	0,08
5	0,1
6	0,15
7	0,2

Рисунок 3.74 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла ( $I=0,1 \text{ А/дм}^2$ ) при электроосаждении в разработанном электролите с добавкой Б1, Б2 и различной концентрацией добавки БЗ

При этом необходимо отметить, что при осаждении покрытий на тестовом катоде ячейки Хулла при  $I = 1,0 \text{ А}$  из электролита с добавкой БЗ, при ее концентрации в растворе, находящейся в диапазоне  $0,1-0,2 \text{ г/л}$ , наблюдается ухудшение качества покрытия в области высокой плотности тока, при этом качество покрытия ухудшается с увеличением содержания БЗ в электролите (рисунок 3.75).



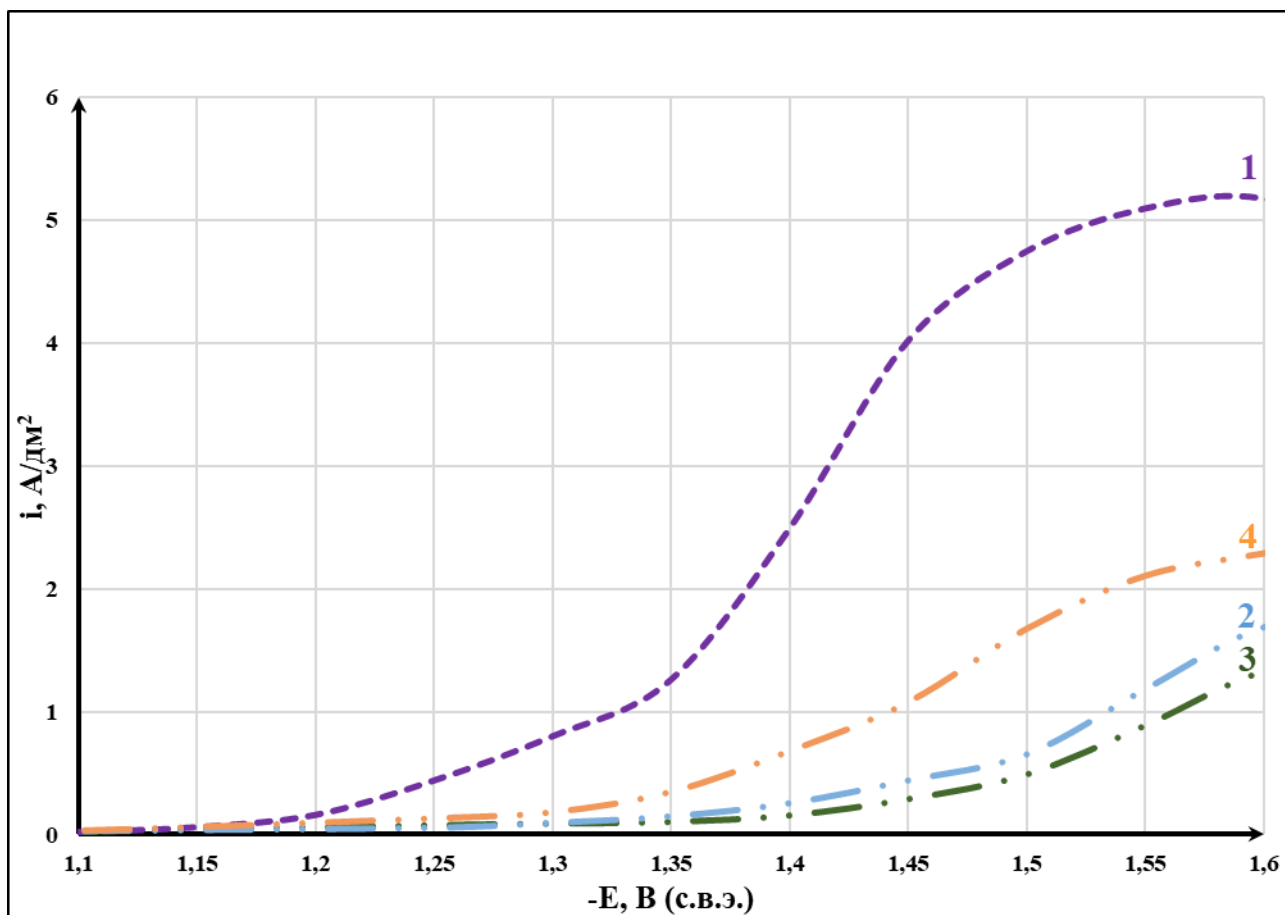
Усл. обозн.	Вид Пк
	матовое.
	свет. компакт.
	блестящее

№	[БЗ], г/л
1	0,06
2	0,08
3	0,1
4	0,15
5	0,2

Рисунок 3.75 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла ( $I=1,0 \text{ А/дм}^2$ ) при электроосаждении в разработанном электролите с добавкой Б1, Б2 и различной концентрацией добавки БЗ

Таким образом, оптимальным диапазоном концентрации добавки БЗ является 0,06-0,1 г/л. Такие концентрации добавки БЗ способствуют увеличению кроющей способности электролита, при этом ухудшения внешнего вида осаждающихся покрытий в области высоких катодных плотностей тока не происходит.

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, при этом добавка БЗ, напротив, оказывает деполяризующее действие (примерно на 100 мВ) на процесс восстановления сплава (рисунок 3.76).

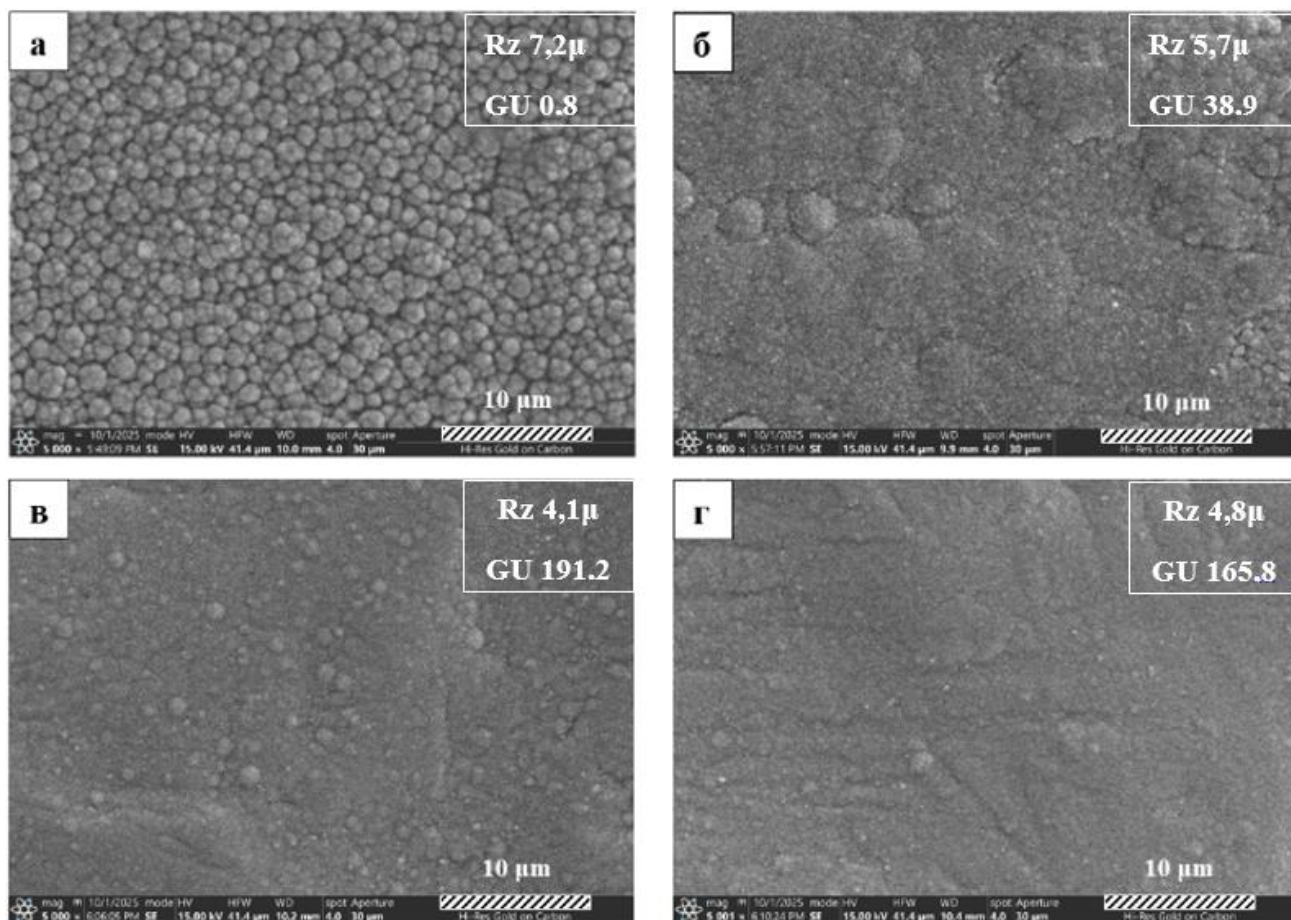


Состав электролита 1 –  $Zn^{2+}$  0,16;  $Ni^{2+}$  0,02; NaOH 3,125; ПАЗ 0,24; АС2 0,16.; 2 – 1+Б1;  
3 – 2+Б2; 4 – 3+Б3  
(скорость развертки потенциала 5 мВ/с)

Рисунок 3.76 – Поляризационные кривые осаждения сплава цинк-никель на амальгамном пленочном электроде из раствора без добавок и с различным сочетанием добавок в нем

По-видимому, добавка Б3, восстанавливаясь преимущественно на тех участках поверхности, где минимальна адсорбция ингибитора-выравнивателя, т.е. на участках с минимальной локальной плотностью тока, облегчает на них осаждение сплава.

Приведенные на рисунке 3.77 СЭМ-изображения и параметры шероховатости поверхности свидетельствуют об измельчении размера зерен кристаллов 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/дм², оценивается 190-200 GU (рисунок 3.77).



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

г – с добавками Б1, Б2 и Б3

Рисунок 3.77 – СЭМ-изображения поверхности, параметры шероховатости и блеск покрытий сплавом цинк-никель, полученных из разработанного электролита

Таким образом, наиболее эффективной для получения защитно-декоративных покрытий сплавом цинк-никель из щелочного электролита в наиболее широком диапазоне катодной плотности тока оказалась комбинация добавок Б1, Б2 и Б3, как при нанесении на подвесках, так и насыпью (во вращательных установках).

#### 3.1.4.3 Пассивация разработанных цинк-никелевых покрытий

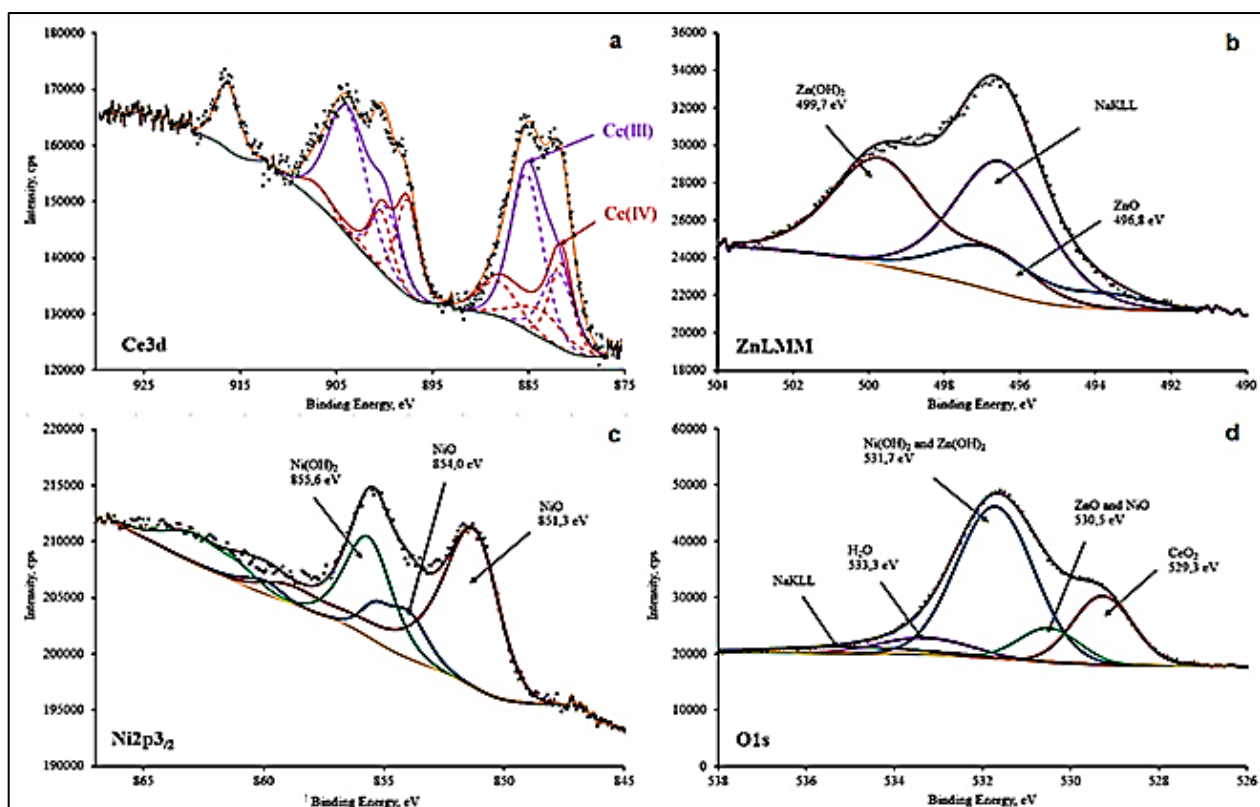
Разработанные цинк-никелевые покрытия хорошо пассивируются в стандартных растворах хромирования. Однако с учетом актуальности замены высокотоксичных процессов хромирования была исследована возможность использования для пассивации цинк-никелевых покрытий церий- и/или лантансодержащих растворов, разработанных ранее на кафедре инновационных

материалов и защиты от коррозии (РХТУ им. Д.И. Менделеева) для пассивации оцинкованных поверхностей [128-130]. Формирующиеся в этих растворах пассивирующие покрытия на разработанном цинк-никелевом покрытии 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. Составы модифицированных растворов пассивации приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Составы растворов пассивации и параметры процесса

Соединение	№1	№2	№3
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , г/л	14	—	14
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , г/л	—	14	5,0
$\text{H}_2\text{O}_2$ (37%)	10	10	10
Лимонная к-та, г/л	2,0	2,0	2,0
Параметры процесса			
рН раствора	3-3,8	3-3,8	3-3,8
Температура раствора, °С	40-50	40-50	40-50
Продолжительность процесса, с	45-60	45-60	45-60
Температура сушки, °С	70-80	70-80	70-80

Исследован химический состав церий- и/или лантансодержащих пассивирующих покрытий, формирующихся на цинк-никелевой основе. Обзорные РФЭ-спектры покрытий свидетельствуют о наличии в покрытиях кислорода, церия и цинка, а никель обнаружен только в покрытиях, сформированных в церийсодержащих растворах (рисунок 3.78). Индивидуальные спектры церия, цинка, никеля и кислорода показывают, что церий присутствует в покрытиях в виде оксидов, цинк – в виде  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , а никель – в виде  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (рисунок 3.78).



Индивидуальные РФЭ-спектры: (а) – церия, (б) – цинка, (с) – никеля, (д) – кислорода  
Рисунок 3.78 – Индивидуальные РФЭ-спектры элементов в церийсодержащем покрытии

В составе лантансодержащих покрытий выявлены  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (рисунок 3.79).

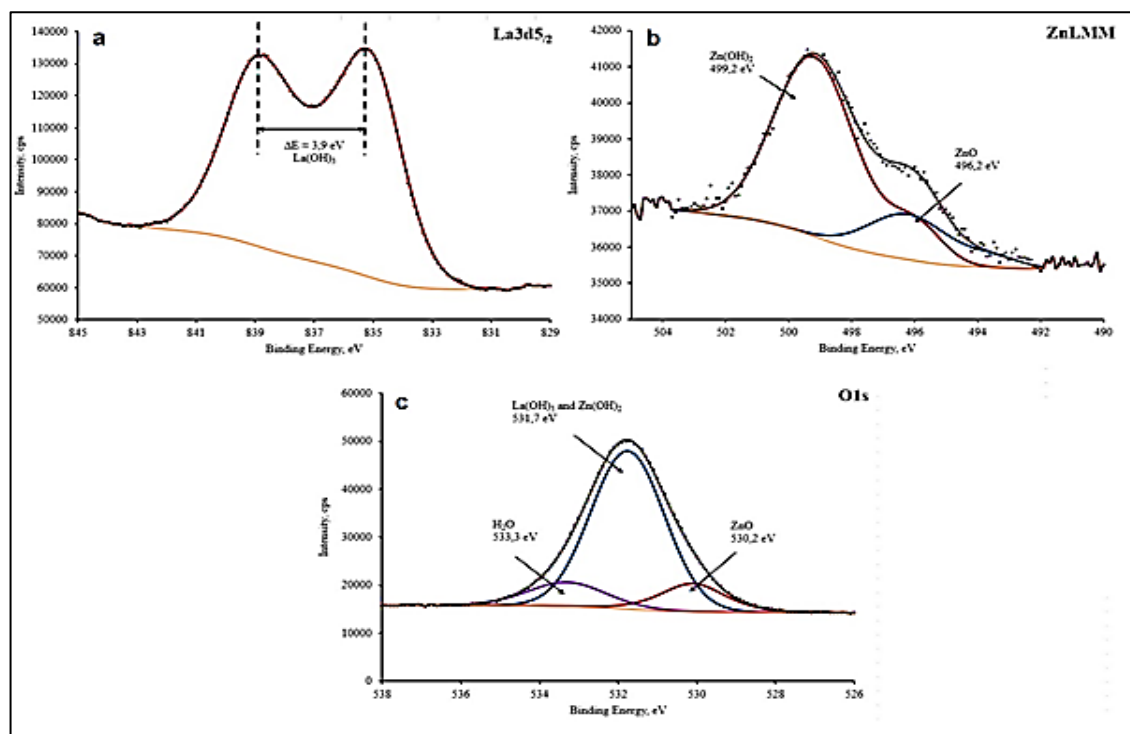


Рисунок 3.79 – Индивидуальные РФЭ-спектры лантана (а) цинка (б) и кислорода (с) в лантансодержащем покрытии



Се-,La-содержащее покрытие, сформированное из рабочего раствора №3, состоит из  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (рисунок 3.80).

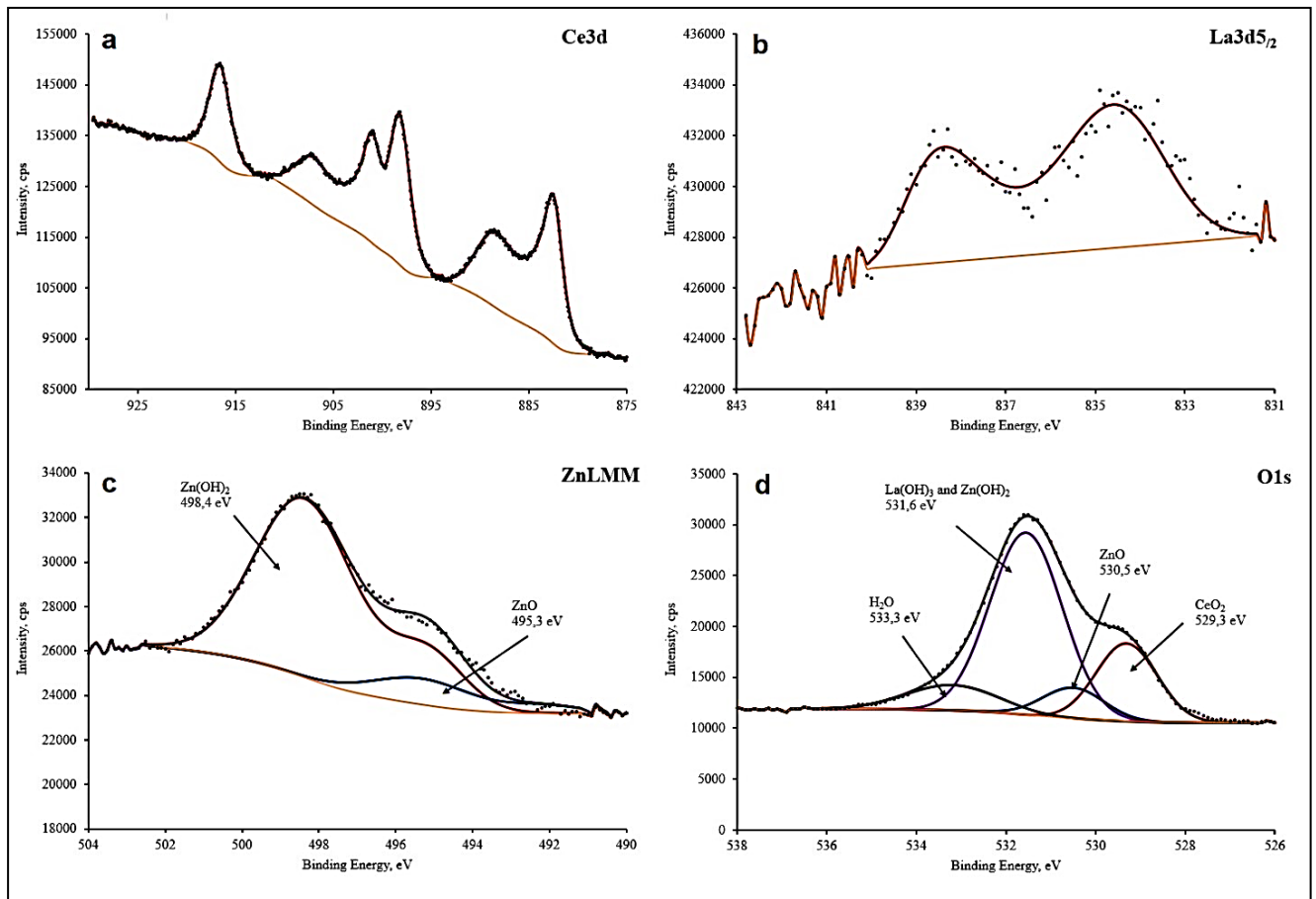


Рисунок 3.80 – Индивидуальные РФЭ-спектры церия (а) лантана (b) цинка (c) и кислорода (d) в церий-, лантансодержащем покрытии

Эллипсометрическими исследованиями установлено, что толщина формирующихся пассивирующих слоев составляет 140-180 нм, что значительно меньше толщины хроматных слоев (200-1000 нм).

#### 3.1.4.4 Результаты коррозионных испытаний

Для сравнения коррозионной стойкости покрытий сплавом цинк-никель, сформированных из разработанного электролита, цинковых и кадмиевых покрытий были получены диаграммы коррозии в 3 % (масс.) растворе  $\text{NaCl}$  (рисунок 3.81) и установлены значения скорости коррозии указанных покрытий.



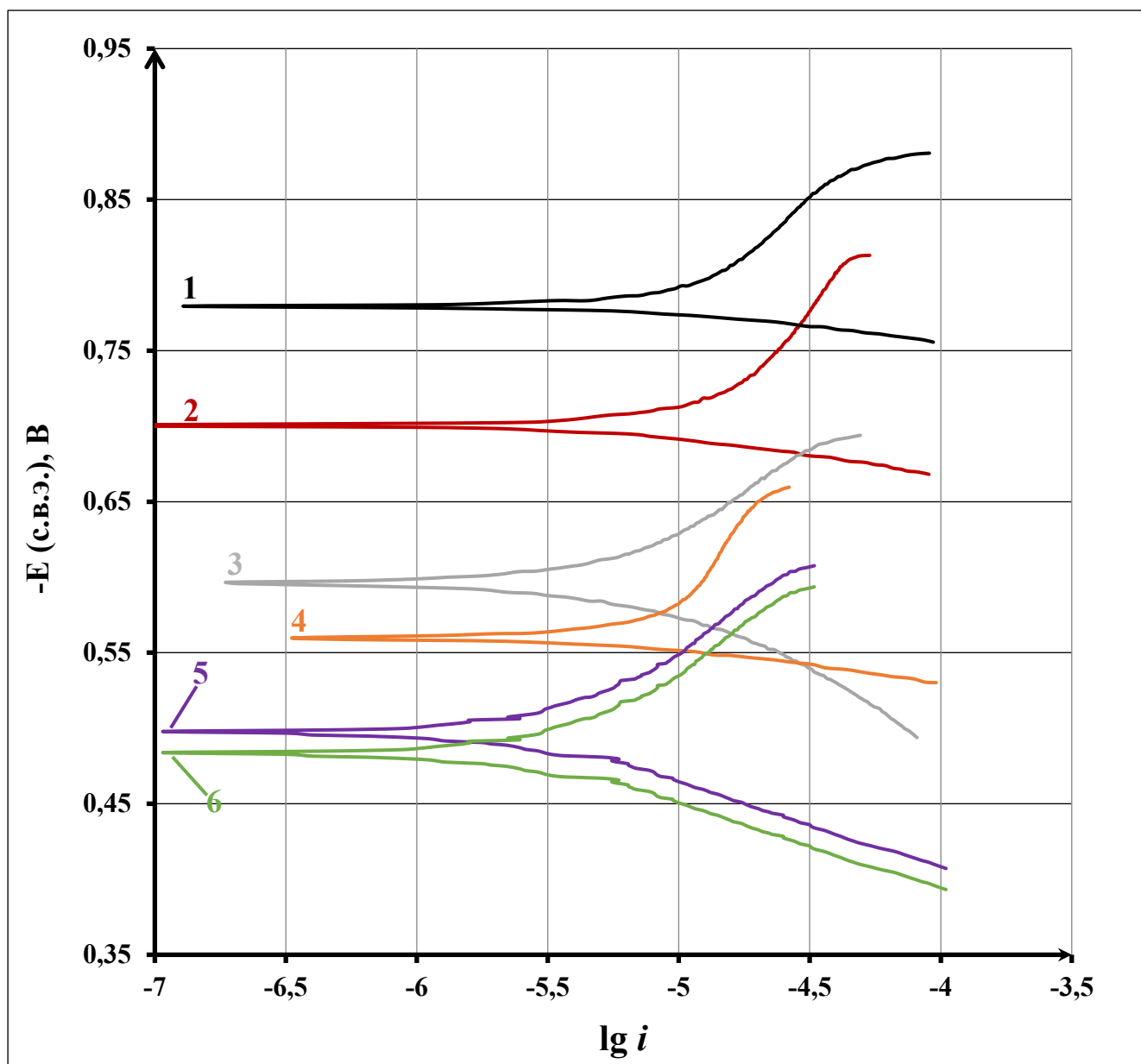


Рисунок 3.81 – Диаграммы коррозии. Пк: 1 – Zn без пассивации, 2 – Zn + Ce,La-пасс., 3 – Zn-Ni без пассивации, 4 – Cd без пассивации, 5 – Zn-Ni + Ce,La-пасс., 6 – Cd + Ce,La-пасс.

Из представленных в таблице 3.3 данных видно, что скорость коррозии цинк-никелевых покрытий в 2,5 раза ниже скорости коррозии цинковых и в 1,5 раза выше скорости коррозии кадмиевых покрытий. Пассивация поверхности сплава цинк-никель снижает скорость коррозии покрытия с 14,3 до 4,7 мкА/см<sup>2</sup>.

Таблица 3.3 – Коррозионные характеристики покрытий

Пк	Пассивирующее Пк	$i_{\text{корр}}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$E_{\text{корр}}$ , В
Zn	—	38,1	-0,779
	Ce, La	13	-0,700
Zn-Ni	—	14,3	-0,596
	Ce, La	4,7	-0,498
Cd	—	9,4	-0,559
	Ce, La	4,6	-0,484

Выявлено, что коррозионная стойкость цинк-никелевых покрытий с Ce, La-содержащими пассивирующими слоями сопоставима с коррозионной стойкостью пассивированных кадмиевых покрытий.

Были проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана пассивированных цинковых, кадмиевых и цинк-никелевых покрытий и указанных покрытий без пассивации (рисунок 3.82).

Установлено, что время до появления первых очагов белой коррозии и красной коррозии на цинк-никелевом покрытии, полученном из разработанного электролита, составляет 38 и 155 часов соответственно, что значительно выше, чем у цинкового покрытия (6 часов и 24 часа соответственно), сопоставимо с пассивированным цинковым покрытием (40 и 158 часов соответственно), однако ниже, чем у кадмиевого покрытия (100 и 310 часов соответственно).

Показано, что по коррозионной стойкости и защитной способности пассивированные цинк-никелевые покрытия приближаются к пассивированным кадмиевым покрытиям (148 и 986 часов соответственно против 176 и 1038 часов соответственно).

Кроме того, выявлено, что церий, лантан-содержащие покрытия на сплаве цинк-никель по данным показателям не уступают хроматным покрытиям на сплаве цинк-никель.

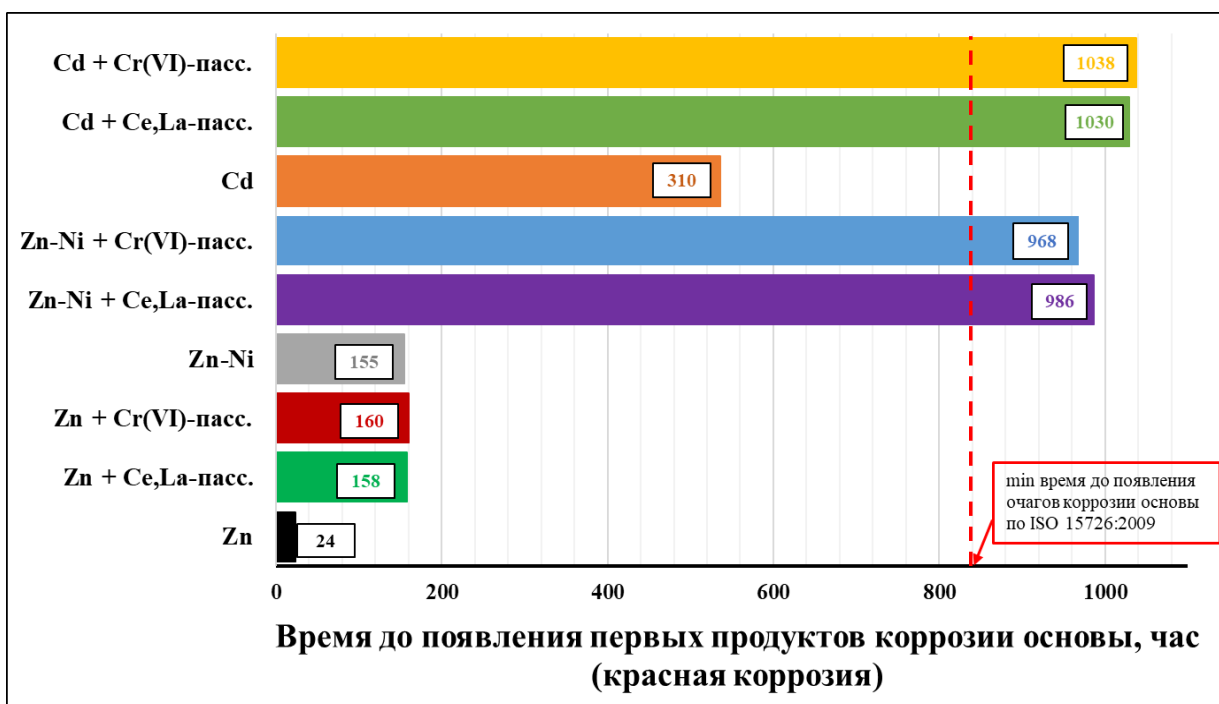
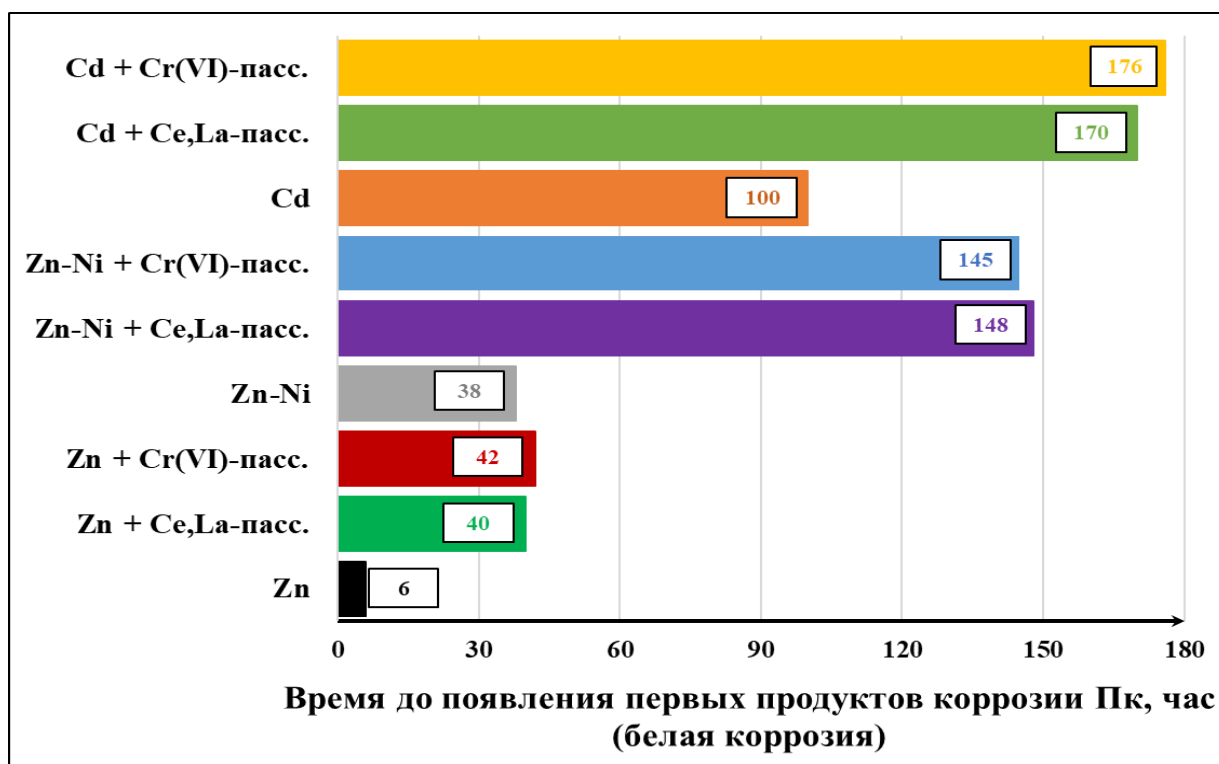


Рисунок 3.82 – Результаты коррозионных испытаний в КСТ (ASTM-B117)

Были проведены коррозионные испытания каплями солевого раствора (SD test по ISO 4536) цинк-никелевых Пк в сравнении с цинковыми и кадмиевыми покрытиями (рисунок 3.83).

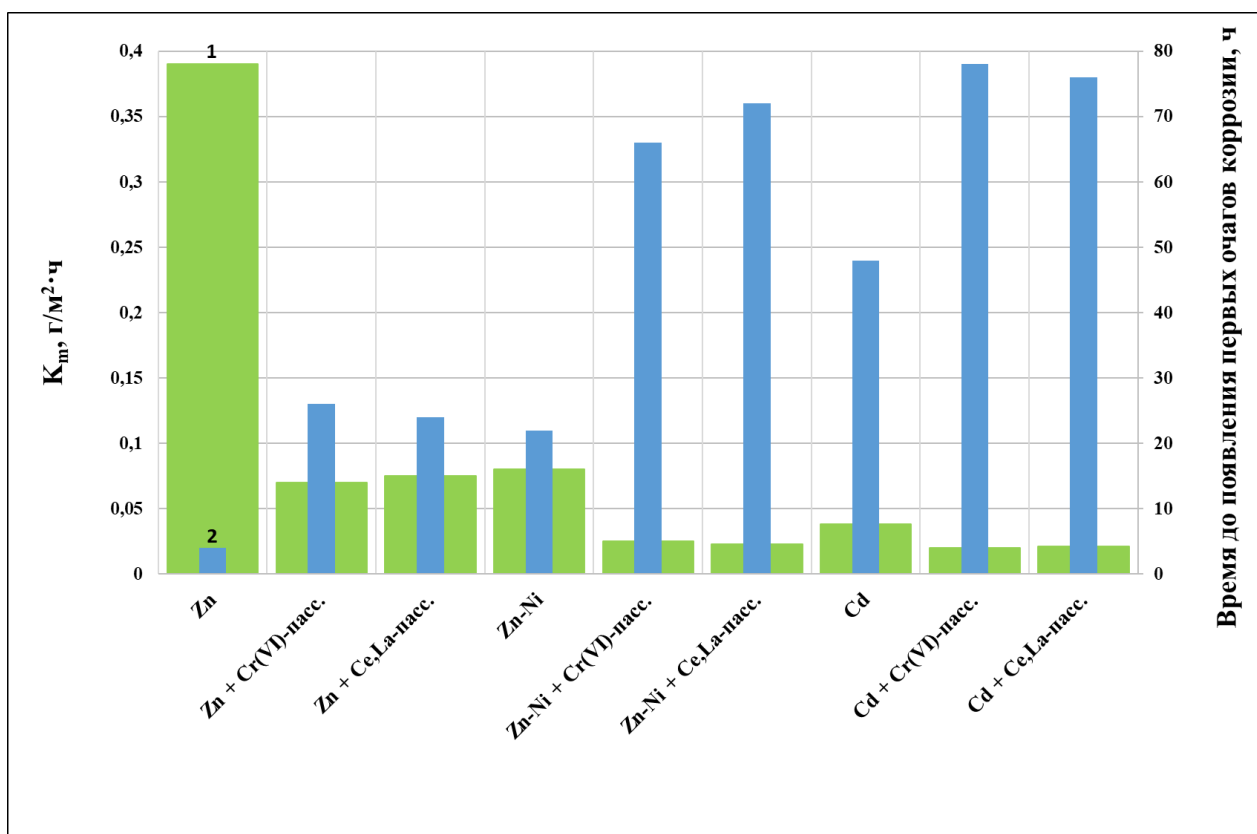


Рисунок 3.83 – Результаты коррозионных испытаний каплями солевого раствора (SD test по ISO 4536). 1 – Скорость коррозии, г/м²·ч, 2 – Время до появления первых продуктов коррозии, ч

#### 3.1.4.5 Физико-механические свойства цинк-никелевых покрытий

Определены значения микротвёрдости и коэффициентов износа кадмиевых, цинковых, никелевых и цинк-никелевых покрытий (рисунки 3.84, 3.85).

Установлено, что микротвёрдость сплава цинк-никель значительно выше микротвёрдости кадмиевого и цинкового покрытий (161 кгс/мм² против 27 и 60 кгс/мм² соответственно) и немного ниже, чем у никелевого покрытия (196 кгс/мм²).

Выявлено, что коэффициент износа цинк-никелевых покрытий, сформированных из разработанного электролита, составляет 0,2. По износостойкости покрытия сплавом цинк-никель превосходят цинковые, никелевые и кадмиевые покрытия, как видно из данных, представленных на рисунке 3.85.

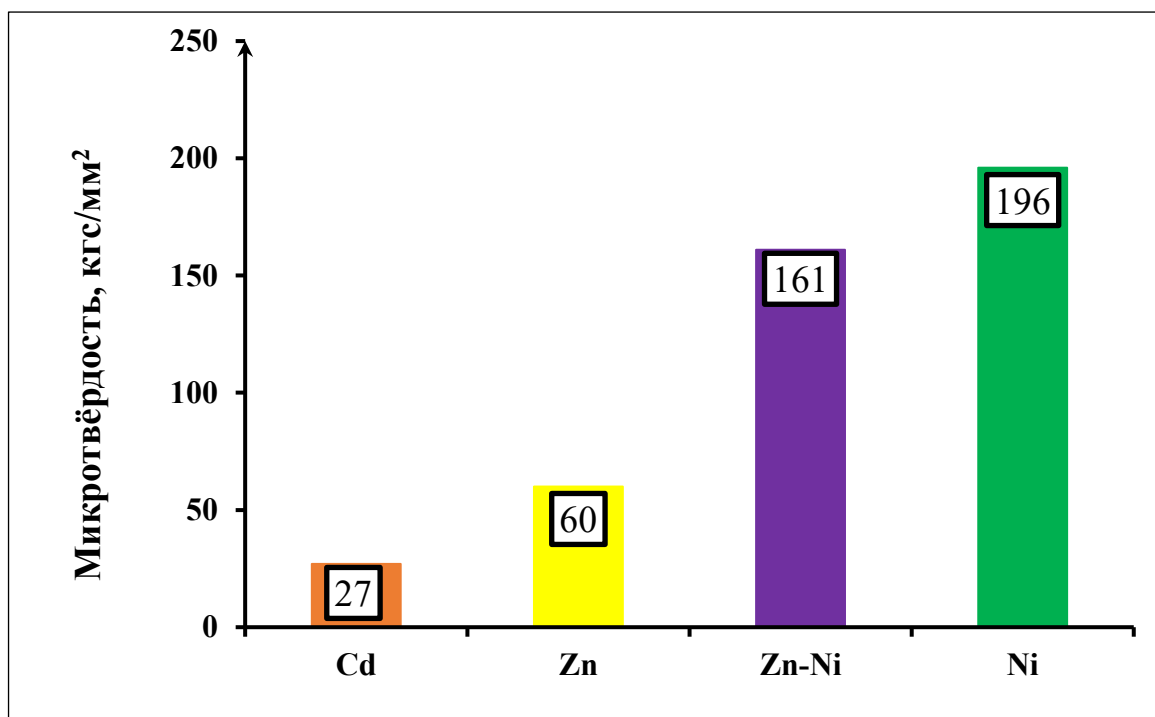


Рисунок 3.84 – Микротвердость цинк-никелевых покрытий

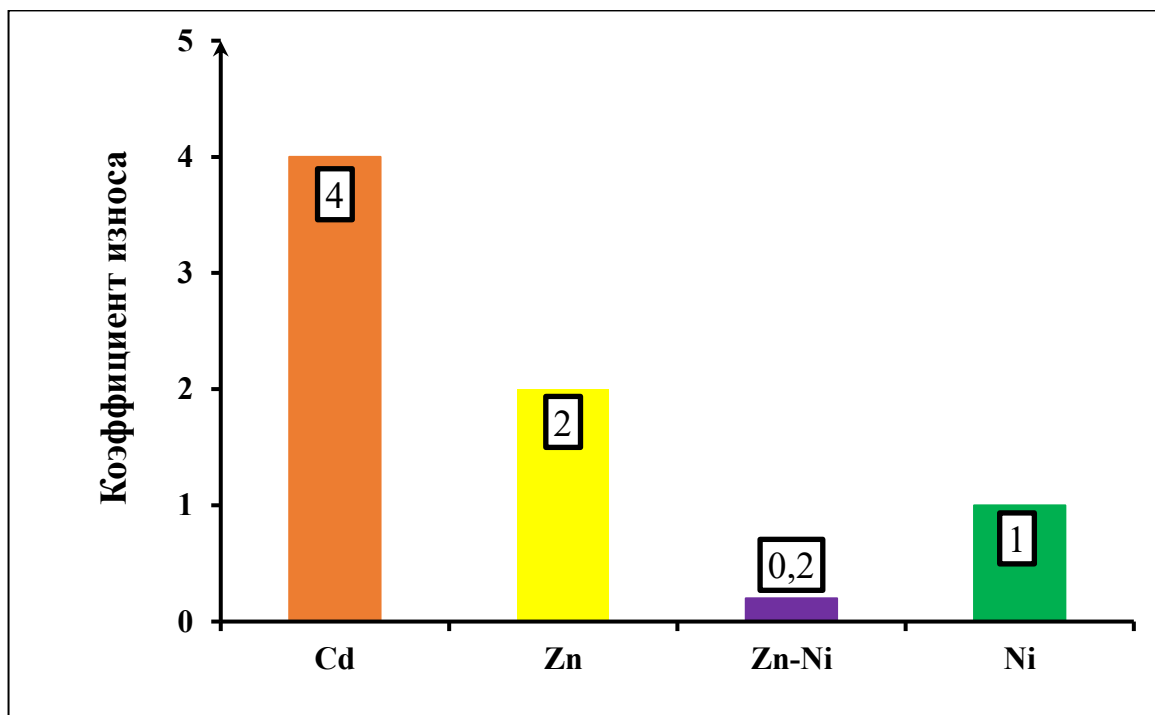


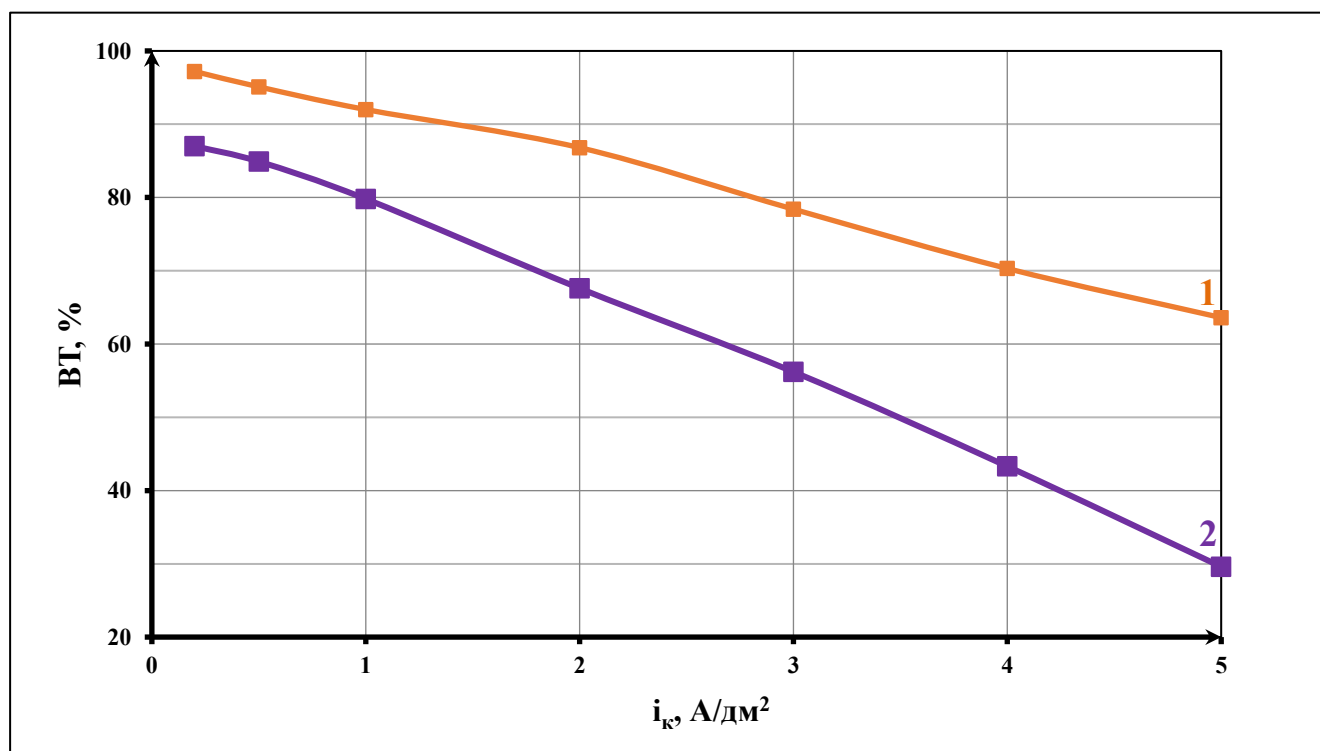
Рисунок 3.85 – Износостойкость цинк-никелевых покрытий

## ГЛАВА 4. Разработка технологического процесса электроосаждения цинк-никелевых покрытий из аминок-цинкатного электролита (на основе ПА3+АС2)

### 4.1 Исследование влияния параметров процесса электроосаждения на состав и свойства покрытий

#### 4.1.1 Исследование зависимости выхода по току сплава от катодной плотности тока

На рисунке 3.86 приведена зависимость катодного выхода по току сплава цинк-никель от плотности тока. Можно заметить, что катодный выход по току сплава снижается с увеличением плотности тока, что является положительным технологическим фактором. Такой характер зависимости свидетельствует о том, что рассеивающая способность электролита по металлу выше, чем по току, и способствует равномерности распределения покрытия по толщине на сложнопрофилированной поверхности.



1 - без добавок; 2 - с добавками Б1, Б2 и Б3

Рисунок 3.86 – Зависимость катодного выхода по току сплава от плотности тока

Введение блескообразующих добавок в электролит снижает выход по току сплава на 15-30 % в зависимости от плотности тока. Более существенное снижение выхода по току происходит при плотности тока  $\geq 2,0$  А/дм<sup>2</sup>. Однако выход по току у электролитов с добавками остаётся приемлемым для щелочных электролитов и составляет 30-87 % в рабочем диапазоне катодных плотностей тока (0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>).

#### 4.1.2. Исследование влияния температуры электролита на состав сплава

На рисунке 3.87 приведены зависимости содержания никеля в сплаве от температуры электролита. Установлено, что с увеличением температуры электролита с 20 до 40 °С содержание никеля в покрытии повышается незначительно, а с повышением температуры до 50 °С резко увеличивается, что, вероятно, связано с тем, что при увеличении температуры, как известно, облегчается процесс восстановления никеля.

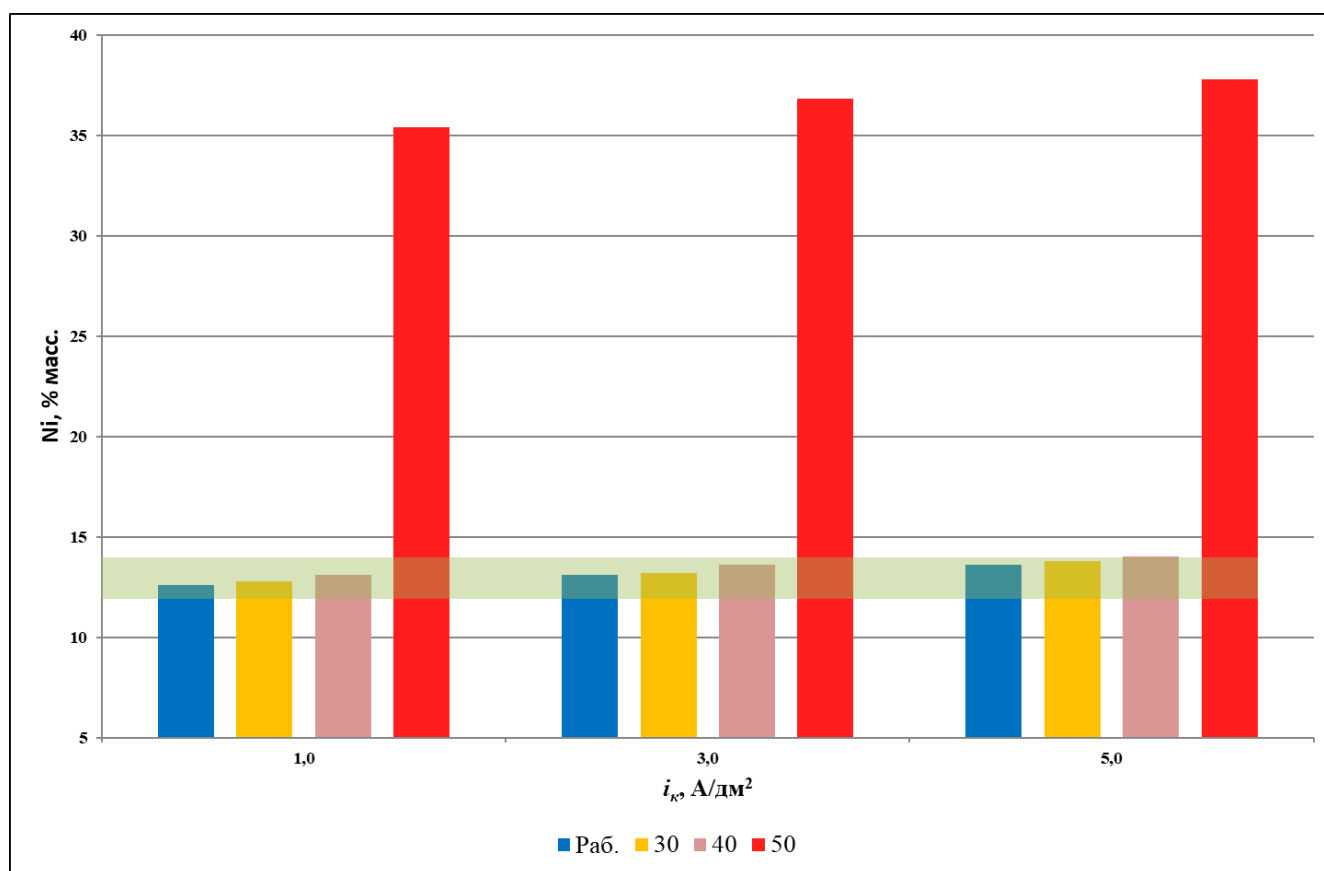


Рисунок 3.87 – Зависимость содержания никеля в покрытии от температуры

Кроме того, с увеличением катодной плотности тока состав сплава практически не меняется как при повышенных (до 40 °С), так и при рабочей температуре электролита. Такое постоянство состава сплава является благоприятным технологическим фактором и позволяет осаждать покрытия сплавом цинк-никель на изделия сложного профиля (например, насыпью во вращательных установках).

Однако необходимо отметить, что внешний вид покрытий ухудшается при увеличении температуры до 40 °С, поэтому оптимальный диапазон составляет 20-30 °С (рисунок 3.88).

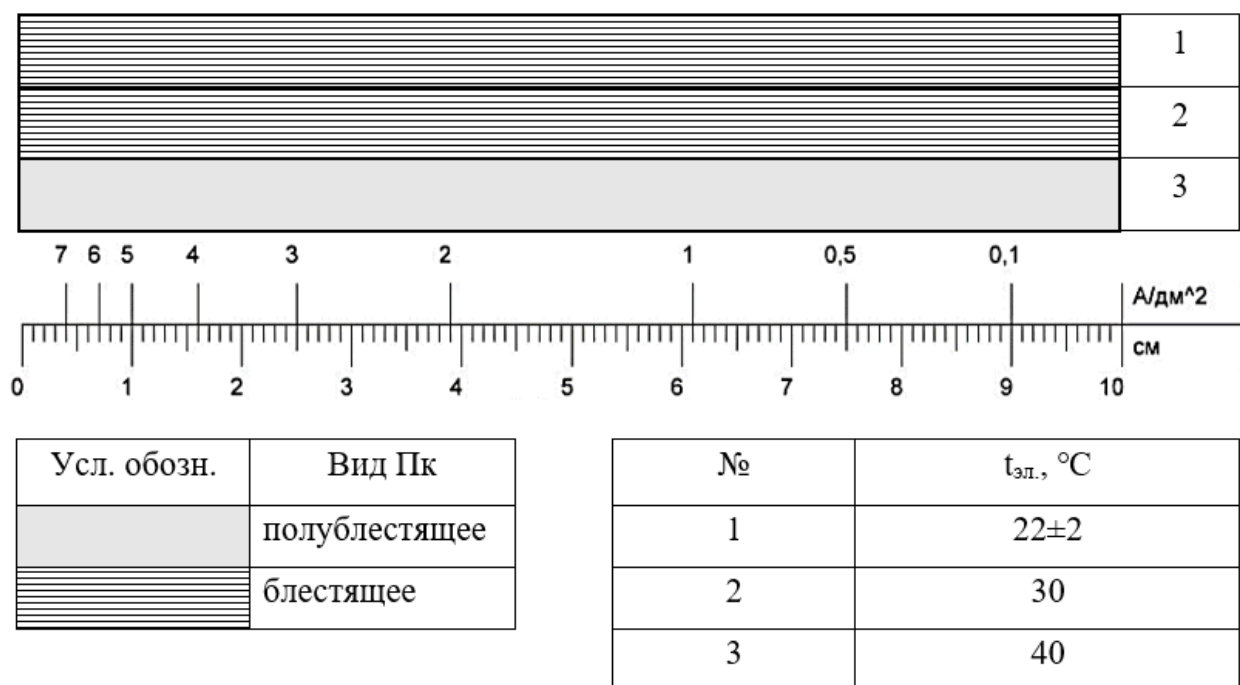


Рисунок 3.88 – Внешний вид цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при электроосаждении в разработанном электролите при различных  $t$

#### 4.1.3. Разработка режима корректировка электролита

Для разработки режима корректировки электролита производили обработку стальных пластин (по 2 пластины в загрузке, площадью по 2×4 см каждая). На образцы в течение 36,5 мин осаждали покрытие при  $i_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$  (для осаждения покрытия толщиной 12 мкм).

На рисунках 3.89–3.94 представлены графики изменения концентрации добавок в процессе эксплуатации электролита при его корректировке через каждые



3 А·ч/л концентратами никеля УМ-Н (рисунок 3.89) и блескообразователя УМ-Б2 (рисунок 3.90), и каждые 122 А·ч/л концентрата ингибитора-выравнивателя УМ-Б1 (рисунок 3.91), концентрата УМ-ПА (рисунок 3.92), концентрата УМ-АС (рисунок 3.93), ускорителя УМ-Б3 (рисунок 3.94).

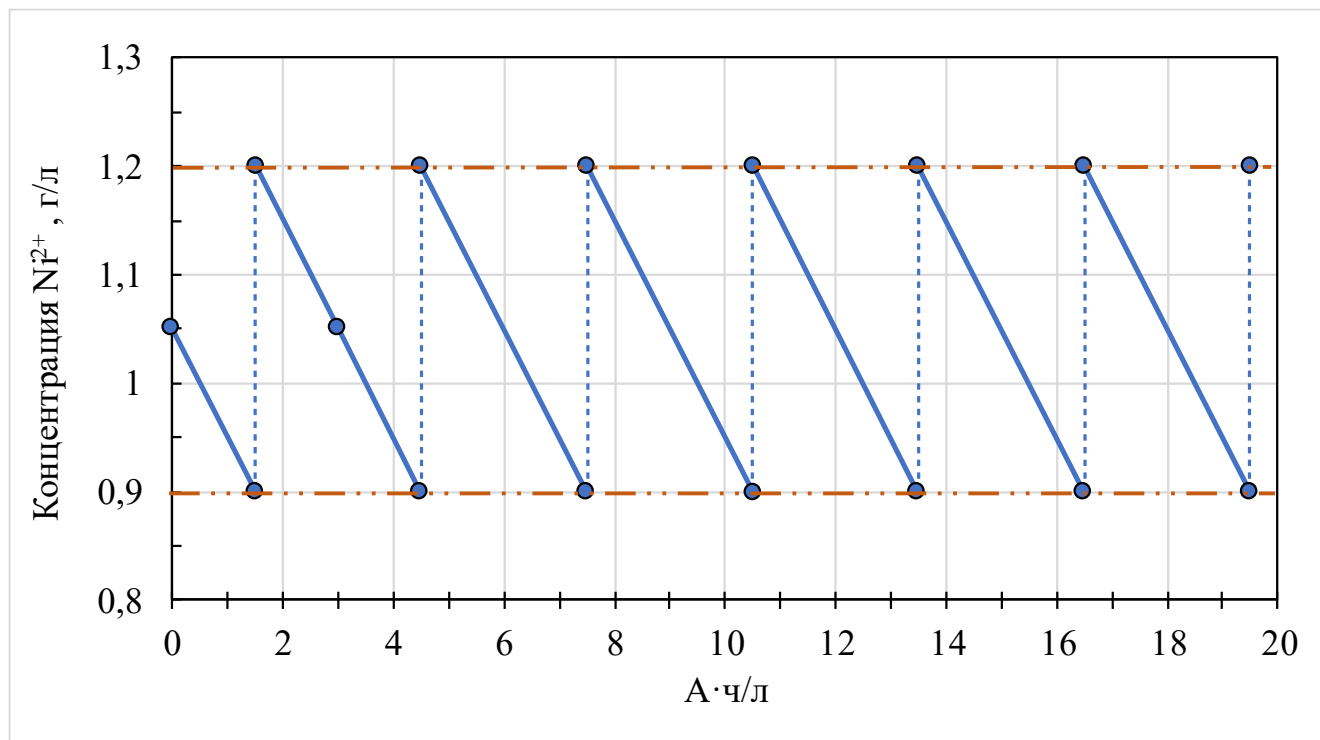


Рисунок 3.89 – Расход  $Ni^{2+}$  в процессе эксплуатации электролита

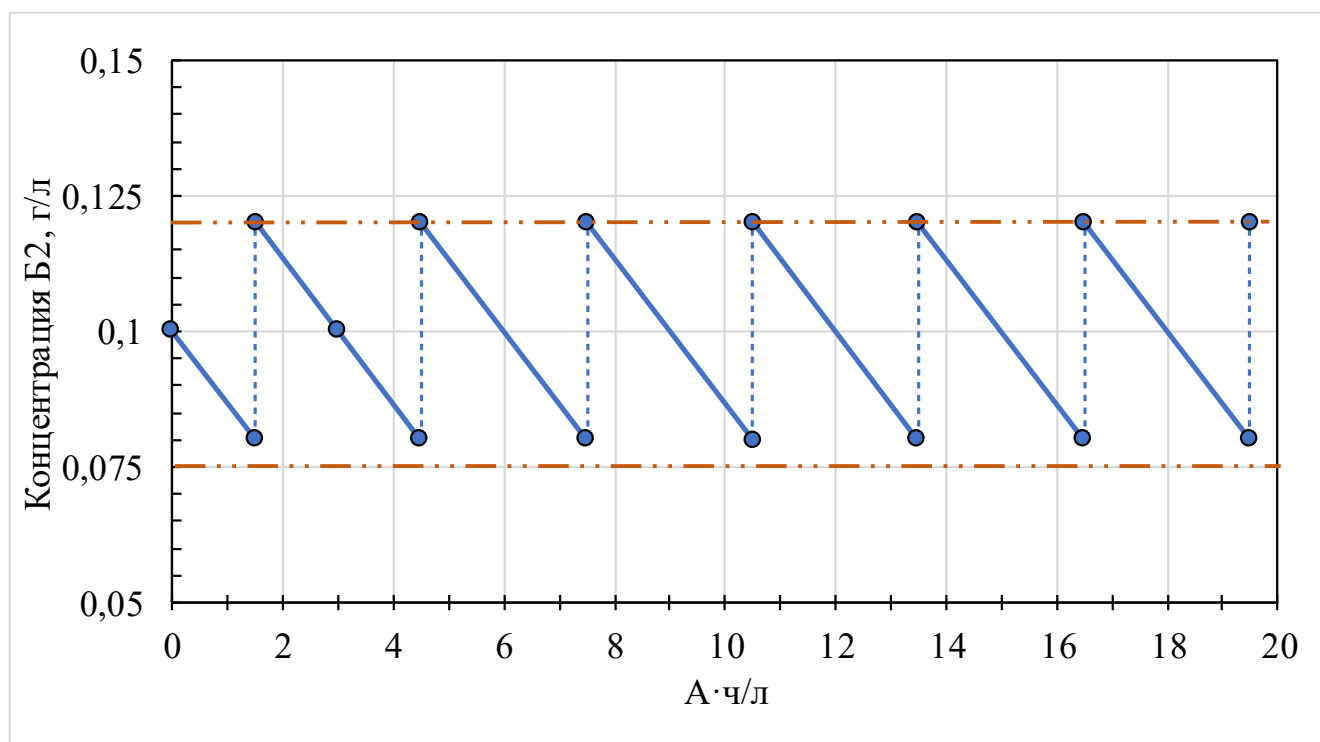


Рисунок 3.90 – Расход добавки Б2 в процессе эксплуатации электролита

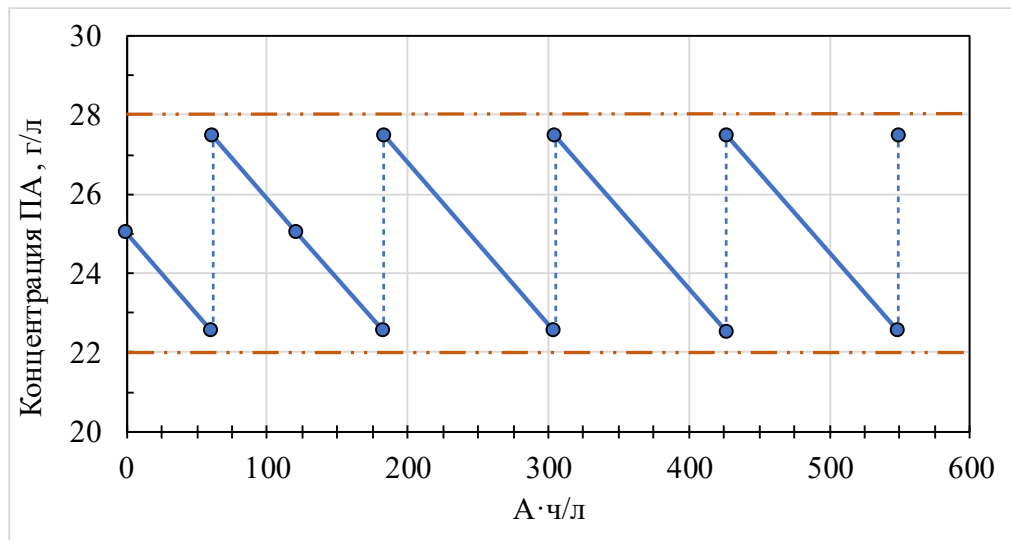


Рисунок 3.91 – Расход добавки ПА3 в процессе эксплуатации электролита

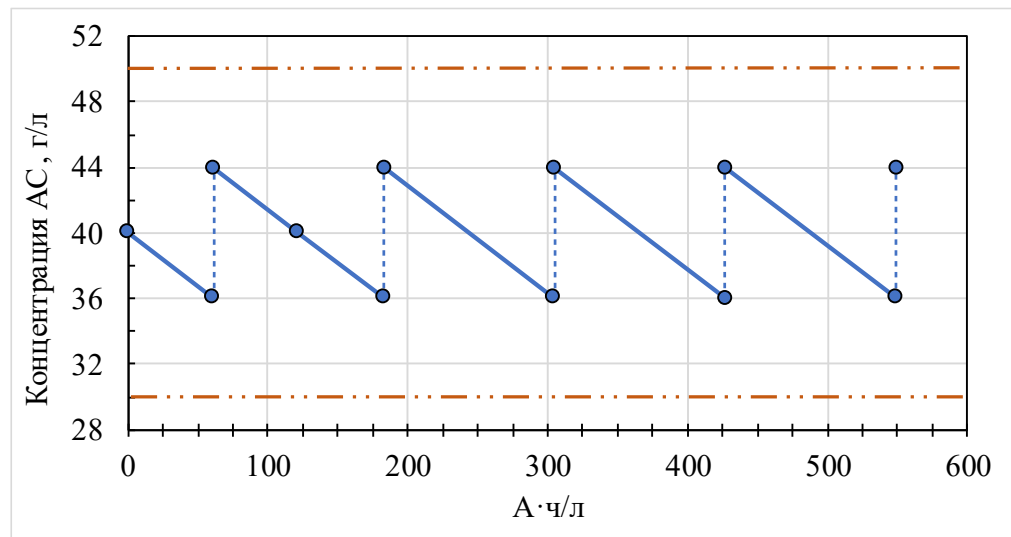


Рисунок 3.92 – Расход добавки АС2 в процессе эксплуатации электролита

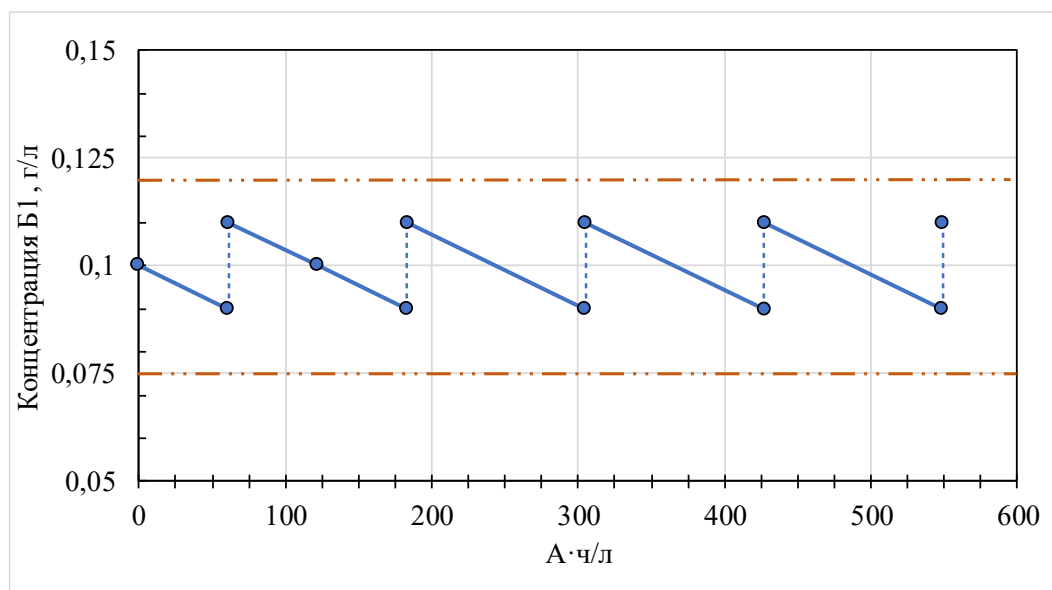


Рисунок 3.93 – Расход добавки Б1 в процессе эксплуатации электролита

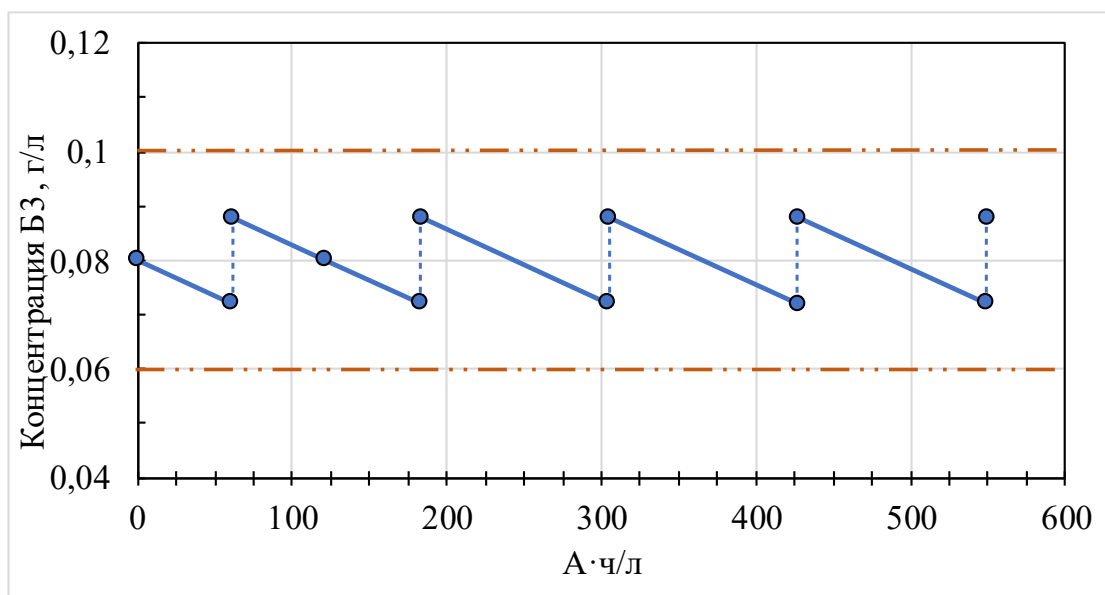


Рисунок 3.94 – Расход добавки БЗ в процессе эксплуатации электролита

Видно, что при корректировке электролита в указанном режиме концентрация всех компонентов электролита находится в допустимых рабочих интервалах (отмечены пунктиром).

Следует отметить, что корректировка по цинку осуществляется при помощи химического растворения гранул цинка во внешнем генераторе (емкости).

Общий расход концентратов на корректировку для поддержания стабильной работы электролита приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Расход концентратов добавок ходе эксплуатации электролита

Концентрат	Расход на 3 (122) А·ч/л
УМ-Н, мл	2,25
УМ-Б2, мл	1,2
УМ-ПА, мл	(16,3)
УМ-АС, мл	(17,4)
УМ-Б1, мл	(0,2)
УМ-Б3, мл	(0,3)

#### 4.1.4 Оптимизация состава электролита и режимных параметров технологического процесса

Был разработан электролит для осаждения сплава цинк-никель, в котором формируются защитно-декоративные покрытия сплавом цинк-никель с

оптимальным содержанием никеля (12-14 % масс.) в широком диапазоне катодных плотностей тока (0,2-5,0 А/дм<sup>2</sup>), определены технологические параметры процесса электроосаждения, а также разработан режим корректировки электролита в процессе его эксплуатации (таблица 3.5).

Экспериментально определены рабочие диапазоны концентраций компонентов электролита, а также рассчитаны составы концентратов для приготовления рабочего раствора. Для приготовления 1 л рабочего раствора необходимы 300,0 мл ЦН-Ц (концентрат цинкатный), 7,5 мл ЦН-Н (концентрат никелевый), 80,0 мл ЦН-ПА (концентрат ПА3), 87,0 мл ЦН-АС (концентрат АС2), 1,0 мл ЦН-Б1 (концентрат выравнивающей добавки), 3 мл ЦН-Б2 (концентрат блескообразующей добавки), 1,5 мл ЦН-Б3 (концентрат ускоряющей добавки).

Таблица 3.5 – Состав раствора и режимные параметры процесса

Компонент/Параметр	Оптимальное значение	Рабочий интервал	Предельные значения
Продолжительность обработки	В зависимости от требуемой толщины покрытия		
Температура, °С	25	20–30	18–35
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2,0 (на подвесках) 0,75 (насыпью)	1,5–5,0 0,5–1,0	1,0–5,5 0,3–1,2
Ni <sup>2+</sup> , г/л	1,05	0,9-1,25	0,85-1,3
Zn <sup>2+</sup> , г/л	10,5	9,5-12,5	9,0-13,0
ОН <sup>-</sup> , г/л	125	115-135	110-140
ПА3, г/л	25	22–28	20–30
АС2, г/л	40	35–45	30–50
Б1, г/л	0,1	0,075–0,12	0,05-0,15
Б2, г/л	0,1	0,075–0,12	0,05-0,15
Б3, г/л	0,08	0,06-0,1	0,05-0,12

#### 4.1.5 Очистка сточных вод

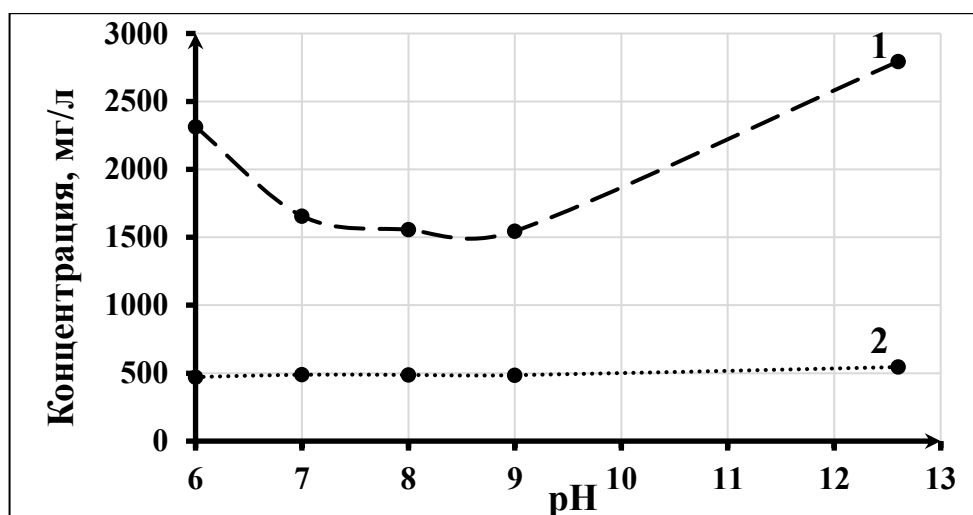
Постановлением правительства №644 от 29.07.2013 регламентируются следующие предельно допустимые концентрации тяжёлых металлов в сточной воде: [Zn<sup>2+</sup>] = 1мг/л, [Ni<sup>2+</sup>] = 0,25мг/л применительно к сбросу в общесплавные и бытовые системы водоотведения [136].

В качестве объекта исследований использовали разбавленный электролит, содержащий 2800 мг/л ионов  $Zn^{2+}$  и 550 мг/л ионов  $Ni^{2+}$ . Исходная кислотность составляла 12,5 единиц pH.

Как отмечалось выше, в качестве лигандов в щелочном электролите используются аминоксодержащие соединения.

#### 4.1.5.1 Зависимость содержания ионов цинка и никеля в промывной воде от pH

В щелочной среде при разрушении комплексных соединений ионы цинка и никеля, как правило, переходят в форму малорастворимых гидроксидов. Поскольку строение и устойчивость комплексных соединений существенно зависят от кислотности раствора, была исследована зависимость концентрации ионов цинка и никеля в промывных водах от значения pH, которое регулировали путем подкисления раствора серной кислотой. При снижении pH до диапазона 8,0-9,0 концентрация ионов цинка уменьшилась с 2800 до 1600 мг/л, при этом наблюдалось образование белого осадка (рисунок 3.95). Это позволяет предположить, что подкисление раствора до указанного диапазона pH приводит к дестабилизации цинкатно-полиалкиленгликолевого комплекса, его разложению и последующему осаждению гидроксида цинка. [155, 156].



Исходные параметры:  $C_{Zn^{2+}} = 2800$  мг/л;  $C_{Ni^{2+}} = 550$  мг/л; pH = 12,5

Конечные параметры:  $C_{Zn^{2+}} = 1600$  мг/л;  $C_{Ni^{2+}} = 500$  мг/л; pH = 7-9

Рисунок 3.95 – Зависимость остаточного содержания цинка и никеля от pH раствора.

Ион: 1 –  $Zn^{2+}$ , (2) –  $Ni^{2+}$

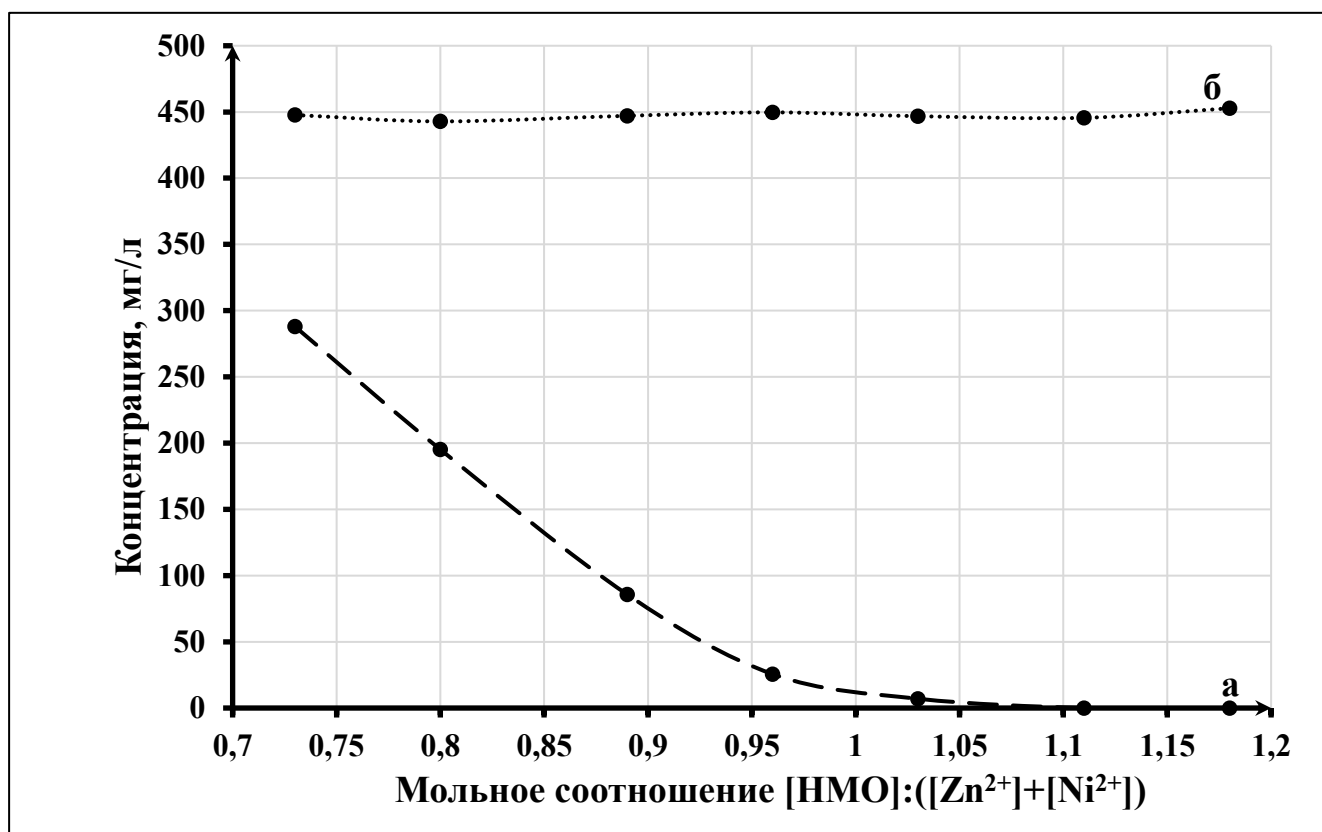
Дальнейшее подкисление раствора приводит к увеличению концентрации ионов цинка, что, по-видимому, связано с растворением ранее осаждённого гидроксида цинка при снижении щелочности среды. Таким образом, понижение pH сточной воды с 12,5 до 8,0–9,0 способствует уменьшению концентрации ионов цинка с 2800 до 1600 мг/л. При этом содержание никеля в растворе остаётся практически постоянным, что указывает на преобладание аминной формы комплексного соединения никеля в системе [155,156].

#### *4.1.5.2 Осаждение ионов цинка обработкой растворами неорганических сульфидов*

Реагентный метод считается эффективным способом очистки сточных вод от высоких концентраций загрязнителей. К основным химическим приемам очистки относят окисление, восстановление, нейтрализацию, а также реагентное осаждение загрязняющих веществ в виде коллоидных частиц или осадков [154, 155, 156].

Для осаждения ионов цинка использовали обработку низкомолекулярным осадителем (НМО), который представляет собой соль неорганической кислоты. Важно подчеркнуть, что исходя из результатов упомянутого эксперимента, сточную воду предварительно подкисляли до pH 8,0–9,0. На рисунке 3.96 показана зависимость остаточной концентрации тяжелых металлов в сточной воде от количества введенного НМО [155, 156].

В ходе эксперимента было установлено, что практически полное удаление ионов цинка из раствора достигается при 50%-м мольном избытке осадителя относительно цинка и при соотношении количества молей НМО к суммарному количеству молей цинка и никеля, равном 1,11. Как и предполагалось, обработка НМО не обеспечивает эффективного извлечения ионов никеля, поскольку они находятся в составе устойчивых и хорошо растворимых аминок комплексов. Согласно представленным данным, концентрация ионов никеля в растворе после такой обработки остаётся практически неизменной [155, 156].



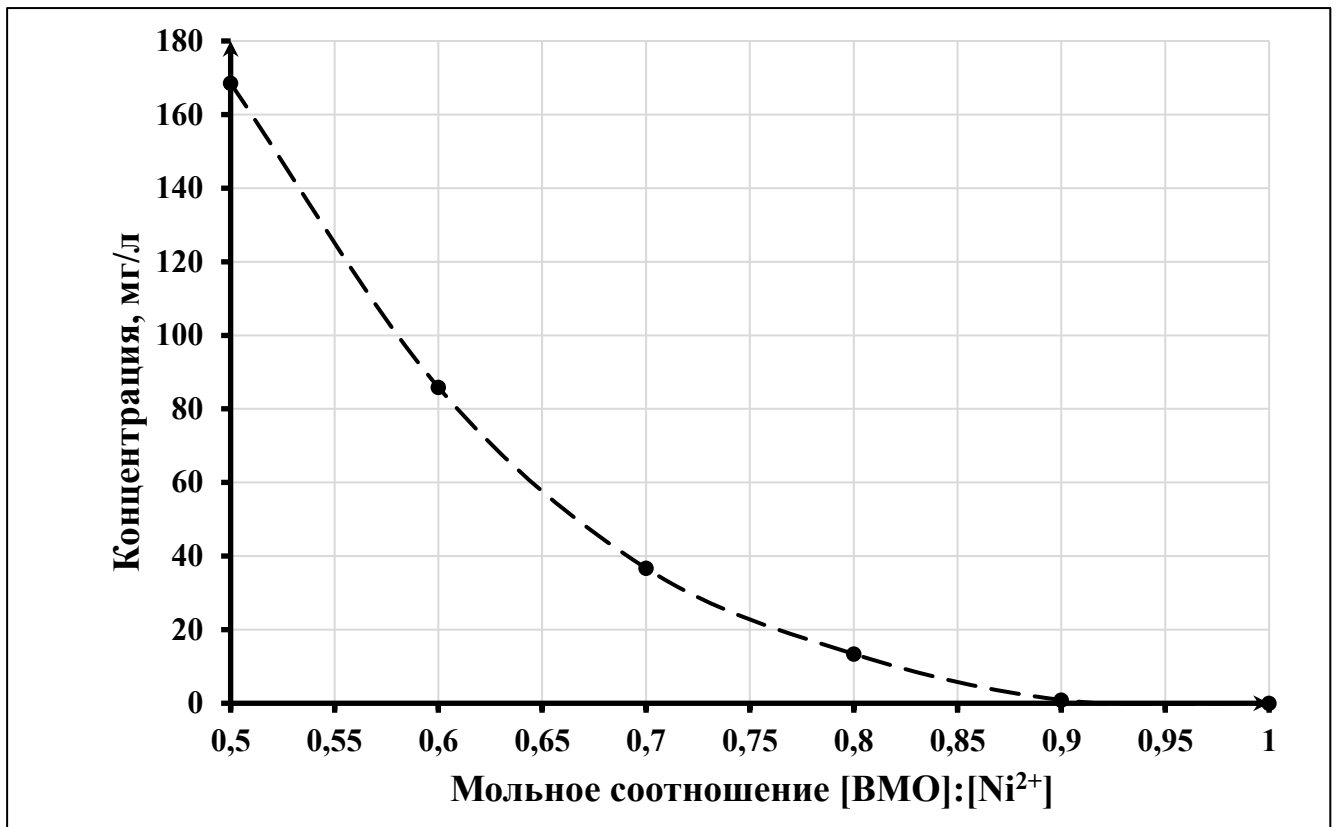
Исходные параметры:  $C_{Zn^{2+}} = 1600 \text{ мг/л}$ ;  $C_{Ni^{2+}} = 500 \text{ мг/л}$ ;  $pH = 8,5$ ;  $T = 23^\circ \text{C}$

Конечные параметры:  $C_{Zn^{2+}} = 0,1 \text{ мг/л}$ ;  $C_{Ni^{2+}} = 450 \text{ мг/л}$ ;  $pH = 9$ ;  $T = 23^\circ \text{C}$

Рисунок 3.96 – Зависимость остаточного содержания цинка и никеля от мольного соотношения  $[HMO]:([Zn^{2+}]+[Ni^{2+}])$ . Ион: 1 –  $Zn^{2+}$ , (2) –  $Ni^{2+}$

#### 4.1.5.3 Извлечение ионов никеля из раствора с помощью органического сульфида из класса тиокарбаматов

На следующем этапе исследований была рассмотрена возможность осаждения ионов никеля из раствора с использованием ВМО – органосульфидного реагента [155, 156]. Введение ВМО в стехиометрическом количестве по отношению к ионам никеля в сточные воды, предварительно освобождённые от цинка, привело к снижению концентрации никеля с 450 до 170 мг/л (рисунок 3.97). В дальнейшем дозу вводимого реагента увеличивали, после чего проводили анализ остаточной концентрации ионов никеля в зависимости от мольного соотношения  $[ВМО]/[Ni^{2+}]$  (рисунок 3.97) [155, 156].



Исходные параметры:  $C_{Zn^{2+}} = 0,1 \text{ мг/л}$ ;  $C_{Ni^{2+}} = 450 \text{ мг/л}$ ;  $pH = 9$ ;  $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Конечные параметры:  $C_{Zn^{2+}} = 0,1 \text{ мг/л}$ ;  $C_{Ni^{2+}} = 0,1 \text{ мг/л}$ ;  $pH = 9$ ;  $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$

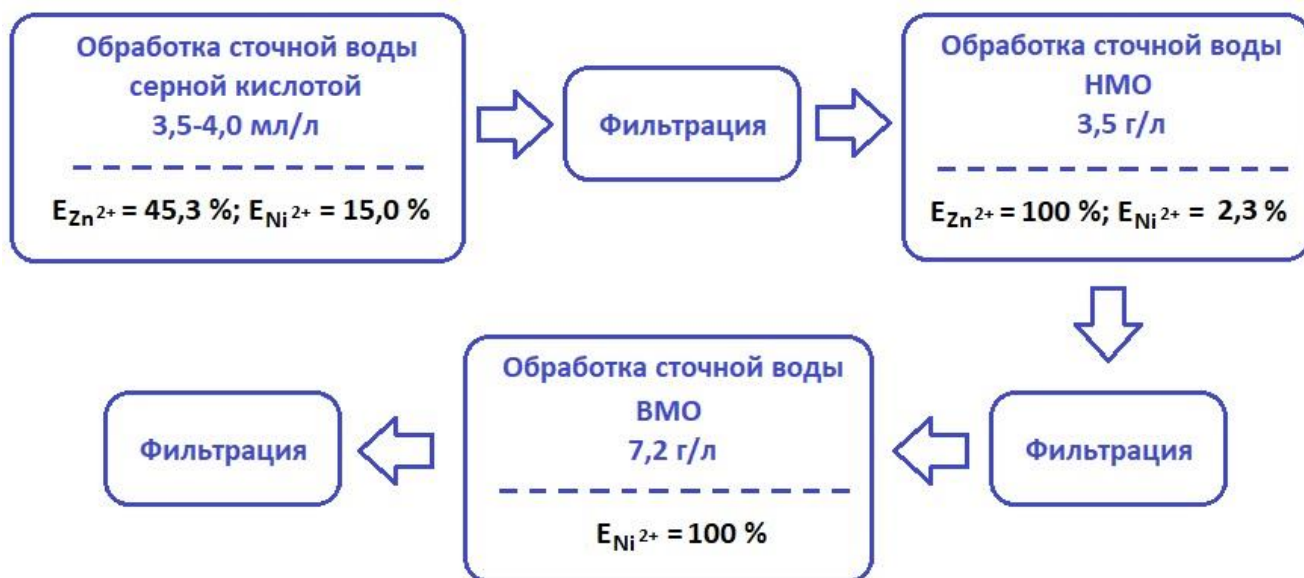
Рисунок 3.97 – Зависимость остаточного содержания никеля от мольного соотношения  $[ВМО]/[Ni^{2+}]$

Как видно из данных, приведенных на рисунке, полное удаление никеля из сточной воды происходит при мольном отношении, равном 1:1.

#### 4.1.5.4 Технологическая схема очистки сточной воды от цинка и никеля

В результате проведенных исследований была разработана трёхстадийная технология очистки сточных вод ванн улавливания, образующихся после процесса электроосаждения цинк-никелевого сплава, от ионов цинка и никеля (рисунок 3.98) [155, 156]. Для разделения образующихся осадков между стадиями предусмотрено проведение операции фильтрации. Предложенная технология обеспечивает достижение требуемой степени извлечения ионов цинка и никеля и не требует значительной модернизации существующих очистных сооружений [156, 156].





<sup>1</sup>E – эффективность извлечения ионов тяжёлых металлов

Рисунок 3.98 – Схема очистки сточной воды от цинка и никеля

## 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):  $\text{Zn}^{2+}$  (в виде  $\text{ZnO}$ ) 9,0–13,0;  $\text{Ni}^{2+}$  (в виде  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0,9–1,25;  $\text{NaOH}$  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 °С 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ГПУ	—	гексагональная плотноупакованная кристаллическая решётка
ГЦК	—	гранецентрированная кубическая кристаллическая решётка
КСТ	—	камера соляного тумана
ОЭДФ	—	оксиэтилендифосфовая кислота
ТЭПА	—	тетраэтиленпентами
ТЭА	—	триэтаноламин
ДЭТА	—	диэтилентриамин
ПДК	—	предельно допустимая концентрация
СЭМ	—	сканирующий электронный микроскоп
РФЭС	—	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ПЭПА	—	полиэтиленполиамин
Пк	—	покрытие
НМО	—	низкомолекулярный осадитель
ВМО	—	высокомолекулярный осадитель

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z. L. A study on electroplating of zinc nickel alloy with HEDP plating bath / Z. L. Wang, Y. X. Yang, J. B. Zhang, H. Zhu [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2006. – Vol. 42. – P. 22–26. – DOI: 10.1134/S1023193506010046.
2. Wilcox G. D. Electrodeposited zinc alloy coatings / G. D. Wilcox, D. R. Gabe // Corrosion Science. – 1993. – Vol. 35. – P. 1251–1258. – DOI: 10.1016/0010-938X(93)90345-H.
3. Ghaziof S. The effect of pulse electroplating on Zn–Ni alloy and Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / S. Ghaziof, W. Gao // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 622. – P. 918–924. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.025.
4. Praveen Kumar C. M. Electrodeposition and corrosion behavior of Zn–Ni and Zn–Ni–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C. M. Praveen Kumar, T. V. Venkatesha, K. Vathsala, K. O. Nayana // Journal of Coatings Technology and Research. – 2012. – Vol. 9, No. 1. – P. 71–77. – DOI: 10.1007/s11998-011-9322-5.
5. Bories C. Structure and thermal stability of zinc–nickel electrodeposits / C. Bories, J.P. Bonino, A.J. Rousset // Appl. Electrochem. – 1999. – Vol. 29, No 9. – P. 1045–1051. DOI: 10.1023/A:1003574625112
6. Kwon M. Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni alloy coatings / M. Kwon, D.-H. Jo, S. H. Cho, H. T. Kim [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 288. – P. 163–170. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.01.027.
7. Sriraman K.R. Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings / K.R. Sriraman, S. Brahimi, J.A. Szpunar, J.H. Osborne [et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 105. – P. 314–323. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.010
8. Hall D. E. Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coatings - a Review // Platings and Surface Finishing. – 1983. – Vol. 70, No. 11. – P. 59–65.
9. Zangari G. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology / G. Zangari // Coatings. – 2015. – Vol. 5, No 2. – P. 195–218.

10. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, 2006. – 672 с.
11. Лукомский Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
12. Пахомов В. С. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии / В. С. Пахомов, А. А. Шевченко. – М.: Химия, 2009. – 444 с.
13. Гамбург Ю. Д. Теория и практика электроосаждения металлов [Электронный ресурс] / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари; перевод с английского А. Ю. Гамбурга. – Электронные текстовые данные (1 файл: 441 с.). – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – Систем. требования: PC; Adobe Reader. – Загл. с титул. экрана. – ISBN 978-5-9963-2939-7.
14. Brenner A. Electrodeposition of Alloys / A. Brenner // New York: Academic Press. – 1963. – Vol. 2.
15. Abd El Rehim S. S. Anomalous electrodeposition of zinc-nickel alloys from aqueous citrate baths / S. S. Abd El Rehim, M. Ibrahim // Metall (Berlin, West). – 1998. – Vol. 52, No. 5. – P. 304-308.
16. Kawano S. Anomalous codeposition behavior of Fe-Ni and Zn-Ni alloys from methanol baths / S. Kawano, T. Ohgai, S. Kobayashi, H. Nakano, T. Tsuru, T. Akiyama, H. Fukushima, K. Hara // Proceedings of the Second International Conference on Processing Materials for Properties. – 2000. – P. 769-772.
17. Elkhatabi F. Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques / F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Müller // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1996. – Vol. 404, No. 1. – P. 45-53.
18. ASTM B.117: Standard Practice for Operating SaltSpray (Fog) Apparatus, West Conshohocken, PA: ASTM Int., 1997.
19. Alfantazi A.M. Corrosion Properties of Pulse-Plated Zinc-Nickel Alloy Coatings/ A. M. Alfantazi, U. Erb // Corrosion. – 1996. – Vol. 52, No. 11. – P. 880-888.

20. Харламов В.И. К вопросу об аномальном осаждении сплава цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов / В. И. Харламов, А. В. Вакка, Т. Л. Азарченко, Т. А. Ваграмян // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, №. 8. – С. 1062-1065.
21. Popov B. N. Electrochemical Deposition of Zinc-Nickel Alloys in the Presence of Organic Additives / B. N. Popov, Ken-Ming Yin, O. Veleev, R. E. White // Journal of the Electrochemical Society. – 1993. – Vol. 140, No 5. – P. 1321–1330.
22. Шестаков М.А. Прогнозирование условий образования интерметаллидов / М. А. Шестаков, И. Г. Жихарева, В. П. Щипанов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, №. 12. – С. 62-66.
23. Краус Р. Кислый или щелочной цинк-никель? Системное сравнение / Р. Краус // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21, №. 4. – С. 24-29.
24. El Hajjami A. Characterization of thin Zn–Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel / A. El Hajjami, M. P. Gigandet, M. De Petris-Wery, J. C. Catonne, J. Duprat, L. Thiery, P. Remy // Applied surface science. – 2007. – Vol. 254, No. 2. – P. 480-489.
25. Chouchane S. Microstructural analysis of low Ni content Zn alloy electrodeposited under applied magnetic field / S. Chouchane, A. Levesque, J. Douglade, R. Rehamnia, J. P. Chopart // Surface and coatings technology. – 2007. – Vol. 201, No. 14. – P. 6212-6216.
26. Qiao X. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel alloy coatings / X. Qiao, H. Li, W. Zhao, D. Li // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 89. – P. 771-777.
27. Кудрявцев Н. Т. Электроосаждение сплава цинк-никель / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Машиностроение. 1970. – 216 с. Кудрявцев Н. Т. Электроосаждение сплава цинк-никель / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.
28. Nakano H. Electrodeposition Behavior of a Zn–Ni Alloy in an Alkaline Zincate Solution / H. Nakano, Sh. Arakawa, Yu. Takada, S. Oue, Sh. Kobayashi // Materials Transactions. – 2012. – Vol. 53 – No. 11.

29. Lotfi N. Zinc–nickel alloy electrodeposition: Characterization, properties, multilayers and composites / N. Lotfi, M. Aliofkhazraei, H. Rahmani, G. B. Darband // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2018. – Vol. 54, No. 6. – P. 1102–1140.
30. Satoru A. Electrodeposition Behavior of Zn-Ni Alloys Produced from Sulfate Solutions at High Current Densities / A. Satoru // *Materials Transactions*. – 2016 – Vol. 57. – No. 11. – P. 1908-1914
31. D'Angelo P. Hydrogen and higher shell contributions in  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  aqueous solutions: an X-ray absorption fine structure and molecular dynamics study / P. D'Angelo, V. Barone, G. Chillemi, N. Sanna, W. Meyer-Klaucke, N. Viorel Pavel // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124, No. 9. – P. 1958–1967.
32. Zech N. Anomalous codeposition of Iron group metals. Experimental Results / N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1999. – Vol. 146, No. 8. – P. 2886–2891. DOI: 10.1149/1.1392024.
33. Younan M. M. Plating-Aufsätze-Untersuchung der kathodischen Polarisation bei der galvanischen Abscheidung ternärer kathodischen Zink-Nickel-Kobalt Legierungen ternärer kathodischen / M. M. Younan // *Galvanotechnik*. – 2000. – Vol. 4. – P. 958-968.
34. Зотова Е. Е. Растворение никеля из собственной фазы интерметаллида NiZn в кислых сульфидных средах. II. Интерметаллид NiZn / Е. Е. Зотова, И. К. Маршаков, И. В. Протасова. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2003. – №. 1. – С. 20-25.
35. Sider M. Effects of copper and anions on zinc-nickel anomalous codeposition in plating and electrowinning / M. Sider, C. Fan, D.L. Piron // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2001. – Vol. 3, No. 3. – P. 313-317.
36. Гаевская Т.В. Электрохимически осажденные сплавы цинк-никель / Т. В. Гаевская, Т. В. Бык, Л. С. Цыбульская // *Журнал прикладной химии*. – 2003. – Т. 76, №. 10. – С. 1625-1630.
37. Гусев М. С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоконцентрированных кислых электролитов: диссертация на соискание ученой



степени кандидата химических наук: 02.00.05 / Гусев Михаил Сергеевич; Саратовский государственный технический университет. – Саратов, 2008. – 160 с.

38. Tian W. Study on corrosion resistance of electroplating zinc–nickel alloy coatings / W. Tian, F. Q. Xie, X. Q. Wu, Z. Z. Yang // *Surface and Interface Analysis: An International Journal Devoted to the Development and Application of Techniques for the Analysis of Surfaces, Interfaces and Thin Films*. – 2009. – Vol. 41, No. 3. – P. 251–254.

39. Barceló G. Characterization of zinc–nickel alloys obtained from an industrial chloride bath / G. Barceló, E. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas // *Journal of applied electrochemistry*. – 1998. – Vol. 28, No. 10. – P. 1113–1120.

40. Praveen, B.M. Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings / B. M. Praveen, T. V. Venkatesha // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254, No. 8. – P. 2418–2424.

41. Lin C.C. Zinc–nickel alloy coatings electrodeposition by pulse current and their corrosion behavior / C. C. Lin, C. M. Huang // *JCT research*. – 2006. – Vol. 3, No. 2. – P. 99–104.

42. Baldwin K.R. Corrosion Rate Measurements of Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coatings / K. R. Baldwin, M. J. Robinson, C.J.E. Smith // *Corrosion science*. – 1994. – Vol. 36, No. 7. – P. 1115–1131.

43. Mosavat S. H. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn–Ni alloy coatings / S. H. Mosavat, M. H. Shariat, M. E. Bahrololoom // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 59. – P. 81–87.

44. Alexis J. Adherence of electrodeposited Zn–Ni coatings on EN AW2024 T3 aluminium alloy / J. Alexis, D. Adrian, T. Masri, J. A. Petit // *Surface Engineering*. – 2004. – Vol. 20, No. 2. – P. 121–127.

45. Swathirajan S. Electrodeposition of zinc+nickel alloy phases and electrochemical stripping studies of the anomalous codeposition of zinc // *J. Electroanal. Chem*. – 1987. – Vol. 221. – P. 211–228.

46. Pushpavanam M. Corrosion behavior of electrodeposited zinc-nickel alloys / M. Pushpavanam, S.R. Natarajan, K. Balakrishnan, L.R. Sharma // *Journal of applied electrochemistry*. – 1991. – Vol. 21, No. 7. – P. 642–645.

47. Баптишта Э. Защитные покрытия сплавом цинк-никель / Э. Баптишта, П. Прайкшат, М. Рёш, А. Н. Серов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т. 20, №. 1. – С. 29-31.
48. Sriraman K.R. Tribocorrosion behavior of Zn, Zn-Ni, Cd and Cd-Ti electrodeposited on low carbon steel substrates / K. R. Sriraman, S. Brahim, J. A. Szpunar, J. H. Osborne, S. Yue // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 224. – P. 126-137.
49. Wen X. The Impact of Hydrocalumites Additives on the Electrochemical Performance of Zinc-Nickel Secondary Cells / X. Wen, Z. Yang, X. Xiao, H. Yang, X. Xie, J. Huang // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 187. – P. 65-72.
50. Зиневич Д. В. Получение композиционных антикоррозионных покрытий на основе цинкникелевого сплава / Зиневич Д. В., Кузей А. М. // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 177–181. DOI:10.37614/2949-1215.2024.15.1.028
51. Директива 2011/65/ЕС Европейского парламента и Совета от 8 июня 2011 года об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании: принята Европейским парламентом и Советом 8 июня 2011 г. // Official Journal of the European Union. – 2011. – L 174. – P. 88–110.
52. Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники: ТР ЕАЭС 037/2016: принят Советом Евразийской экономической комиссии 18 окт. 2016 г. № 113. – [Б. м.], 2016.
53. Gavrilă M. Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel / M.Gavrilă, J. P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J. M. Cuntz // Surface and coatings technology. – 2000. – Vol. 123, No. 2-3. – P. 164-172.
54. Fedi B. Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic / B. Fedi, M. P. Gigandet, J. Y. Hihn. // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 215. - P. 652–666.

55. Conde A. Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel / A. Conde, M. A. Arenas, J. J. De Damborenea // *Corrosion Science*. – 2011. – Vol. 53, No. 4. – P. 1489–1497.
56. Maizelis A. Voltammetric analysis of phase composition of Zn–Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte / A. Maizelis, B. Bairachny // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2017. – Vol. 9, No 5. – P. 7.
57. Blejan D. Corrosion behavior of Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes / D. Blejan, L. M. Muresan // *Material and Corrosion*. – 2013. – Vol. 64, No. 5. – P. 433–438.
58. Petrauskas A. Influence of voltammetric parameters on Zn–Ni alloy deposition under potentiodynamic conditions / A. Petrauskas, L. Grincevičienė, A. Češūnienė // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2009. – Vol. 39, No. 9. – P. 1579–1585.
59. Abibsi A. The effect of plating variables on zinc-nickel alloy electrodeposition / A. Abibsi, J. K. Dennis, N. R. Short // *Transactions of the IMF*. – 1991. – Vol. 69, No. 4. – P. 145–148.
60. Albalat R. Zinc-nickel coatings: Relationship between additives and deposit properties / R. Albalat, E. Gomez, C. Müller, J. Pregonas, M. Sarret, E. Valles // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1991. – Vol. 21, No. 1. – P. 44–49.
61. Mathias M. F. A zinc-nickel alloy electrodeposition kinetics model from thickness and composition measurements on the rotating disk electrode / M. F. Mathias, T. W. Chapman // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1990. – Vol. 137, No. 1. – P. 102.
62. Tsybulskaya L. S. Electrochemical deposition of zinc–nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath / L. S. Tsybulskaya, T. V. Gaevskaya, O. G. Purovskaya, T. V. Byk // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 203, No. 3–4. – P. 234–239.
63. Albalat R. Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings: influence of a phenolic derivative / R. Albalat, E. Gómez, C. Müller, M. Sarret, E. Vallés, J. Pregonas // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1990. – Vol. 20, No. 4. – P. 635–639.

64. Nawrat G. Influence of Parameters of Electrodeposition Zn–Ni Coatings on their Structure and Composition / G. Nawrat, J. Piotrowski, A. Maciej, W. Simka, Ł. Nieużyła // Archives of Metallurgy and Materials. – 2010. – Vol. 55. – P. 255–262.
65. Muresan L. M. Zn–Ni alloy coatings from alkaline bath containing triethanolamine. Influence of additives / L. M. Muresan, J. Eymard, D. Blejan, E. Indrea // Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia. – 2010. – Vol. 1. – P. 37–43.
66. Katirci R. Statistical approach to optimizing a Zn–Ni bath containing ED and TEA / R. Katirci // Surface Review and Letters. – 2015. – Vol. 22, No. 01. – P. 1550015.
67. Abou-Krishna M. M. Electrodeposition and characterization of zinc–nickel–iron alloy from sulfate bath: influence of plating bath temperature / M. M. Abou-Krishna, F. H. Assaf, S. A. El-Naby // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2009. – Vol. 13, No. 6. – P. 879–885.
68. Yogesha S. Optimization of bright zinc-nickel alloy bath for better corrosion resistance / S. Yogesha, A. C. Hegde // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2010. – Vol. 63, No. 6. – P. 841–846.
69. Tozar A. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings / A. Tozar, I. H. Karahan // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 318. – P. 15–23.
70. Wykpis K. Influence of the current density of deposition on the properties of Zn–Ni coatings / K. Wykpis, M. Popczyk, J. Niedbała, A. Budniok, E. Łągiewka // Materials Science. – 2012. – Vol. 47, No. 6. – P. 838–847.
71. Lin C. S. Microcracking of flash coatings and its effect on the Zn–Ni coating adhesion of electrodeposited sheet steel / C. S. Lin, H. B. Lee, S. H. Hsieh // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1999. – Vol. 30, No. 2. – P. 437–448.
72. Alfantazi A. M. Pulse plating of Zn–Ni alloy coatings / A. M. Alfantazi, J. Page, U. Erb // Journal of Applied Electrochemistry. – 1996. – Vol. 26, No. 12. – P. 1225–1234.
73. Bajat J. B. Electrochemical deposition and characterization of zinc-nickel alloys deposited by direct and pulse current / J. B. Bajat, M. D. Maksimović,

G. R. Radović // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2002. – Vol. 67, No. 8–9. – P. 625–634.

74. Bajat J. Electrochemical deposition and characterization of zinc-nickel alloys deposited by direct and reverse current / J. Bajat, A. B. Petrović, M. D. Maksimović // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2005. – Vol. 70, No. 12. – P. 1427–1439.

75. Sachin H. P. Polynitroaniline as brightener for zinc-nickel alloy plating from non-cyanide sulphate bath / H. P. Sachin, G. Achary, Y. Arthoba Naik, T. V. Venkatesha // Bulletin of Materials Science. – 2007. – Vol. 30, No. 1. – P. 57–63.

76. Anwar S. Optimization of zinc-nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics / S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang, S. Caines // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2019. – Vol. 97, No. 9. – P. 2426–2439.

77. Abou-Krishna M. M. Electrodeposition of Zn–Ni alloys from sulfate bath / M. M. Abou-Krishna, F. H. Assaf, A. A. Toghan // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2007. – Vol. 11, No. 2. – P. 244–252.

78. Basavanna S. Electrochemical studies of Zn–Ni alloy coatings from acid chloride bath / S. Basavanna, Y. Arthoba Naik // Journal of Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 39, No. 10. – P. 1975–1982.

79. Yu Y. D. Magnetic electrodeposition of ZnNi alloy films / Y. D. Yu, Y. Cao, M. G. Li, G. Y. Wei, H. Dettinger // Materials Research Innovations. – 2014. – Vol. 18, No. 4. – P. 314–319.

80. Selvaraju V. Influence of  $\gamma$ -phase on corrosion resistance of Zn–Ni alloy electrodeposition from acetate electrolytic bath / V. Selvaraju, V. Thangaraj // Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5, No. 5. – P. 056502.

81. Allahyarzadeh M. H. Electrochemical tailoring of ternary Ni–W–Co ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nanocomposite using pulse reverse technique / M. H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, V. Torabinejad // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 705. – P. 788–800.

82. Roventi G. Electrodeposition of nickel–zinc alloy coatings with high nickel content / G. Roventi, R. Cecchini, A. Fabrizi, T. Bellezze // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 276. – P. 1–7.
83. Гаврилова А.А. Электроосаждение сплавов медь-цинк и цинк-никель из пирофосфатно-цитратных электролитов / А. А. Гаврилова, А. В. Хоменко, В. М. Артеменко, А. А. Майзелис // *Современные электрохимические технологии и оборудование : Материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 18–20 мая 2021 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – С. 138-141.*
84. Sonntag B. Cyanide formation in zinc-nickel electroplating / B. Sonntag, B. Dingwerth, R. Vogel, B. Scheller // *Galvanotechnik*. – 2010. – Vol. 101, No. 5. – P. 992–996.
85. Abou-Krishna M. M. Influence of pH on the composition, morphology and corrosion resistance of Zn-Ni-Mn alloy films synthesized by electrodeposition / M. M. Abou-Krishna, M. I. Attia, F. H. Assaf, A. A. Eissa // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2015. – Vol. 10, No. 4. – P. 2972–2987.
86. Feng Z. Effect of additives on the corrosion mechanism of nanocrystalline zinc–nickel alloys in an alkaline bath / Z. Feng, L. Ren, J. Zhang, P. Yang, M. An // *Advances of the Royal Society of Chemistry*. – 2016. – Vol. 6, No. 91. – P. 88469–88485.
87. Katamipour A. Effects of sonication on anticorrosive and mechanical properties of electrodeposited Ni–Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings / A. Katamipour, M. Farzam, I. Danaee // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 254. – P. 358–363.
88. Gnanamuthu R. M. Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material / R. M. Gnanamuthu, S. Mohan, G. Saravanan, C. W. Lee // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 513. – P. 449–454.

89. Наливайко Е. В. Интенсификация электроосаждения сплава цинк-никель из аммонийного электролита / Е. В. Наливайко, И. Г. Бобрикова, В. Н. Селиванов // Инженерный вестник Дона. – 2012. – Т. 21, № 3. – С. 227–230.
90. Шеханов Р. Ф. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из щелочных комплексных электролитов / Р. Ф. Шеханов, С. Н. Гридчин, А. В. Балмасов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, № 1. – С. 51–53.
91. Abedini B. Electrodeposition and corrosion behavior of Zn–Ni–Mn alloy coatings deposited from alkaline solution / B. Abedini, N. P. Ahmadi, S. Yazdani, L. Magagnin // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2020. – Vol. 30, No. 2. – P. 548–558.
92. Fashu S. Recent work on electrochemical deposition of Zn–Ni (–X) alloys for corrosion protection of steel / S. Fashu, R. Khan // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2019. – Vol. 66, No. 1. – P. 45–60.
93. Stevanović J. Hydrogen evolution at Zn–Ni alloys / J. Stevanović, S. Gojković, A. Despić, M. Obradović, V. Nakić // Electrochimica Acta. – 1998. – Vol. 43, No. 7. – P. 705–711.
94. Anwar S. Electrochemical behaviour and analysis of Zn and Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths / S. Anwar, Y. Zhang, F. Khan // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8, No. 51. – P. 28861–28873.
95. Roventi G. Electrodeposition of Zn–Ni–ZrO<sub>2</sub>, Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Zn–Ni–SiC nanocomposite coatings from an alkaline bath / G. Roventi, G. Giuliani, M. Pisani, T. Bellezze // International Journal of Electrochemical Science. – 2017. – Vol. 12, No. 1. – P. 663–678.
96. Anwar S. Corrosion behaviour of Zn–Ni alloy and Zn–Ni–nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings electrodeposited from ammonium citrate baths / S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang // Process Safety and Environmental Protection. – 2020. – Vol. 141. – P. 366–379.
97. Abedini B. Structure and corrosion behavior of Zn–Ni–Mn/ZnNi layered alloy coatings electrodeposited under various potential regimes / B. Abedini, N. P. Ahmadi,

S. Yazdani, L. Magagnin // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 372. – P. 260–267.

98. Chira M. Corrosion resistance of electrodeposited layers using a Zn-Ni electrolyte impregnated with tri-, tetra-, and pentavalent elements / M. Chira, A. Hegyi, H. Vermeşan, H. Szilagyi, A. Lăzărescu // *Procedia Manufacturing*. – 2020. – Vol. 46. – P. 4–11.

99. Liang Y. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution / Y. Liang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2017. – Vol. 27, No. 7. – P. 1656–1664.

100. Tafreshi M. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn-Ni alloy coatings / M. Tafreshi, S. R. Allahkaram, H. Farhangi // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 183. – P. 263–272.

101. Ghaziof S. Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite coatings prepared by sol-enhanced electroplating / S. Ghaziof, W. Gao // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 351. – P. 869–879.

102. Ganesan S. Electrodeposition and characterization of Zn–Mn coatings for corrosion protection / S. Ganesan, G. Prabhu, B. N. Popov // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 238. – P. 143–151

103. Abedini B. Electrodeposition and corrosion behavior of Zn–Ni–Mn alloy coatings deposited from alkaline solution / B. Abedini, N. P. Ahmadi, S. Yazdani, L. Magagnin // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2020. – Vol. 30, No. 2. – P. 548–558.

104. Шеханов Р. Ф. Электроосаждение сплавов с содержанием металлов подгруппы железа из полилигандных электролитов: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.17.03 / Шеханов Руслан Феликсович; Ивановский государственный химико-технологический университет. – Иваново, 2020. – 283 с.

105. Reflectalloy ZNA: технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2013. 31 с.



106. SurTec 717 R: технологическая инструкция // Surtec Suisse GmbH. 2022. 9 с.
107. Kazimierczak H. Electrodeposition of Zn-Mn-Mo layers from citrate-based aqueous electrolytes / H. Kazimierczak, A. Hara, A. Bigos, P. Ozga // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 202. – P. 110–121.
108. Григорян Н. С. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум / Н. С. Григорян, А. А. Абрашов, Н. В. Кулюшина, Т. А. Ваграмян. М-во образования и науки Рос. Федерации, Рос. химико-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 149 с
109. Liu X. F. Passivation Effect of Rare Earth Lanthanum on Galvanized Steel / X. F. Liu // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 525. – P. 31–34
110. Xu W. Effects of lanthanum addition on the microstructure and corrosion resistance of galvanized coating / W. Xu, L. Wei, Z. Zhang, Y. Liu, K. C. Chou, H. Fan, Q. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 784. – P. 859–868.
111. Bikulčius G. Cerium–permanganate conversion coatings for a Zn–Co alloy / G. Bikulčius, A. Ručinskienė, A. Sudavičius, V. Burokas, A. Grigucevičienė // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 203, No. 1–2. – P. 115–120.
112. Hosseini M. G. Preparation Ce (III) conversion coatings on electrodeposited Zn–Ni alloy and comparison of their corrosion performance and morphology with Cr (VI) conversion coatings / M. G. Hosseini, H. A. Y. Ghiasvand, H. Ashassi-Sorkhabi // *Surface Engineering*. – 2013. – Vol. 29, No. 1. – P. 1–5.
113. Закиров Д. М. Пассивирование цинковых покрытий в растворах на основе Cr (III) во вращающихся установках / Д. М. Закиров, З. Биргит, Д. Пронцишикус, Ш. Алин, Г. Иржи // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова*. – 2006. – № 4. – С. 108–110.
114. Окулов, В. В. Цинкование. Техника и технология / В. В. Окулов; под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – М. : Глобус, 2008. – 252 с.

115. Hülser P. Passivation of Zinc-Nickel Surfaces: An optimal process control is essential to achieve a high corrosion protection and decorative appearance / P. Hülser // [Электронный ресурс]. – 2019. – P. 1-12.
116. Wharton J. A. An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings / J. A. Wharton, D. H. Ross, G. M. Treacy, G. D. Wilcox, K. R. Baldwin // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2003. – Vol. 33, No. 7. – P. 553–561.
117. Wharton J. A. Non-chromate conversion coating treatments for electrodeposited zinc-nickel alloys / J. A. Wharton, G. D. Wilcox, K. R. Baldwin // *Transactions of the IMF*. – 1996. – Vol. 74, No. 6. – P. 210–213.
118. Shi L. New chromium-free passivation agent for multicolor zinc coating on carbon steel / L. Shi, Q. Hu, J. Shi, X. Qiao, X. Shen, Y. Shang, ..., X. Sun // *Integrated Ferroelectrics*. – 2020. – Vol. 210, No. 1. – P. 207–215.
119. Gharbi O. Chromate replacement: what does the future hold? / O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, N. Birbilis // *npj Materials Degradation*. – 2018. – Vol. 2, No. 1. – P. 12.
120. Akulich N. E. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc / N. E. Akulich, I. M. Zharskii, N. P. Ivanova // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2017. – Vol. 53, No. 3. – P. 503–510.
121. Zou Z. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou, N. Li, D. Li, H. Liu, S. Mu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, No. 2. – P. 503–507.
122. Reed, M. M. Corrosion performance of zirconium-based passivations on electroplated zinc nickel / M. M. Reed; Missouri University of Science and Technology. – Rolla, 2018. – 124 p.
123. Liu X. Mesoporous  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  spheres with enhanced zinc-anchoring effect for high-performance zinc-nickel batteries / X. Liu, Q. Wang, H. Wang, J. Liu, X. Fan, C. Zhong, W. Hu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Vol. 14, No. 51. – P. 56856–56866.

124. Abrashov A. On the mechanism of formation of conversion titanium-containing coatings / A. Abrashov, N. Grigoryan, T. Vagramyan, N. Asnis // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10, No. 4. – P. 328.

125. Tarasevich A. V. Protective properties of Zr-containing conversion coatings on zinc / A. V. Tarasevich, V. G. Matys, V. V. Poplavskiy, V. A. Ashuiko, I. M. Zharskiy // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*. – 2022. – Vol. 58, No. 1. – P. 94–104.

126. Aramaki K. Self-healing mechanism of a protective film prepared on a  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -pretreated zinc electrode by modification with  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  / K. Aramaki // *Corrosion Science*. – 2003. – Vol. 45, No. 5. – P. 1085–1101.

127. Aramaki K. The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0,5 M NaCl / K. Aramaki // *Corrosion Science*. – 2001. – Vol. 43, No. 8. – P. 1573–1588.

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

129. Zheludkova E.A. Passivation of galvanized steel in a solution based on cerium and lanthanum compounds / E.A. Zheludkova, A.A. Abrashov, V.A. Sukhorukova, N.S. Grigoryan, A.V. Sundukova, O.Yu. Grafov, T.A. Vagramyan // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2024. – Vol. 13, No. 2. – P. 775–789.

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

131. Abrashov A.A. Passivation of the surface of AZ31B magnesium alloy in solutions based on salts of rare-earth metals / A.A. Abrashov, N.S. Grigoryan, M.A. Simonova [et al.] // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2021. – Vol. 10, No. 3. – P. 961–975. – DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-3-9.

132. Panagopoulos C.N. Sliding wear behaviour of zinc–cobalt alloy electrodeposits / C.N. Panagopoulos, K.G. Georgarakis, S. Petroutzakou // Journal of materials processing technology. – 2005. – Vol. 160, No. 2. – P. 234-244.

133. Sundaramali G. Experimental investigations of electrodeposited Zn–Ni, Zn–Co, and Ni–Cr–Co–based novel coatings on AA7075 substrate to ameliorate the mechanical, abrasion, morphological, and corrosion properties for automotive applications / G. Sundaramali, J. Aiyasamy, S. Karthikeyan, T. Kandavel, B. Arulmurugan, S. Rajkumar, S. Sharma, C. Li, S. Dwivedi, A. Kumar, R. Singh, S. Eldin // Reviews on advanced materials science. – 2023. – Vol. 62, No. 1. – P. 20220324.

134. Panagopoulos C.N. Adhesion and corrosion behavior of Zn–Co electrodeposits on mild steel / C. N. Panagopoulos, D. A. Largis, P. C. Vatista // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 126, No. 1-2. – P. 398-403.

135. Abou-Krishna M. M. Influence of  $\text{Ni}^{2+}$  concentration and deposition potential on the characterization of thin electrodeposited Zn–Ni–Co coatings / M. M. Abou-Krishna // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 125, No. 3. – P. 621–627.

136. Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации: постановление Правительства Российской Федерации от 29 июля 2013 г. № 644 // Собрание законодательства Российской Федерации. – 2013. – № 31 (ч. 1). – Ст. 4191.

137. Цыбульская Л. С. Особенности электрохимического осаждения покрытий цинк-никель из щелочных растворов / Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская, О. Г. Пуровская // Вестник БГУ. Серия 2: Химия. Биология. География. – 2008. – № 1. – С. 13–18.

138. Schröder V. D. Costs of effluent treatment from a zinc-nickel plating line operating at Hella KGaA Hueck & Co / V. D. Schröder, J. Weckenmann, M. Sörensen // Galvanotechnik. – 2004. – No. 8. – P. 2004–2007.

139. Колесников А. В. Электрофлотационное извлечение ионов тяжёлых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств / А. В. Колесников, Л. А. Крючкова, П. Н. Кисилenko,

В. А. Колесников // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – Т. 23, № 4. – С. 43–50.

140. Абрашов А. А. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий: учебное пособие / А. А. Абрашов, Н. С. Григорян, Т. А. Ваграмян, К. Н. Смирнов. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 212 с.

141. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – P. 4709-4713. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709

142. Scotfield H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. – 1976. – Vol. 8. – P. 129-137. DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1

143. Швец В.А. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением / В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, Н.Н. Михайлов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, №3-4. С.72-84.

144. Arnulf Roeseler. Infrared Spectroscopic Ellipsometry / Arnulf Roeseler and Ernst-Heiner Korte // Handbook of Vibrational Spectroscopy. – 2006. – Vol. 1785. – P. 1065-1090. DOI: 10.1002/0470027320.s2208

145. Campestrini P. Study of the formation of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy using spectroscopic ellipsometry / P. Campestrini, S. Boehm, T. Schram, H. Terry // Thin Solid Films. 2002. – Vol. 410. – P. 76-85. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00253-5

146. Laha P. Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al / P. Laha, Schram, H. Terry // Surface and interface analysis. – 2002. – Vol. 734. – P. 677-680. DOI: 10.1002/sia.1386

147. ASTM B117-11: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. – West Conshohocken: ASTM International, 2011.

148. ГОСТ 9.401-91. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов. М., Изд-во стандартов, 2007. 105 с.

149. ГОСТ 9.311-78. Покрyтия металличеcкие и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений. М., Изд-во стандартов, 1990. 13 с.

150. 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.

151. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. New York; London: Plenum – 1974. – Vol. 2. 416 p.

152. 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.

153. Иванов И.Д. Полярoграфия белков, энзимов и аминокислот. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1961. 255 с.

154. Соколов М.П. Очистка сточных вод: учеб. пособие. Набережные Челны: Изд-во Кам. гос. политехн. ин-т, 2005. – 197 с.

155. 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.

156. Адудин И.А. Обезвреживание сточных вод ванны улавливания процесса электро-осаждения сплава цинк-никель / И.А. Адудин, М.С. Солопчук, Н.С. Григорян, А.Н. Серов и [др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т.28, №3. – С. 57-62.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Акты проведения промышленных испытаний



#### АКТ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И. Менделеева: заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н. Ваграмян Т.А., профессор, к.х.н. Григорян Н.С., аспирант Шелухин М.А.

от АО «НИЦЭВТ» и.о. начальника производственного комплекса Гиринов О.С.

составили настоящий акт о том, что 12 марта 2025 г. на гальваническом производстве АО «НИЦЭВТ» протестированы разработанные на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева композиции для процесса нанесения покрытия сплавом цинк-никель на поверхность крепежных элементов насыпным методом.

Покрытия, а также их пассивацию, проводили в соответствии с предоставленными разработчиком инструкциями на применение с соблюдением рекомендуемых составов и режимных параметров процесса электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель и его последующей пассивации.

Оценивались следующие характеристики: защитная способность покрытий, равномерность распределения покрытия по составу и толщине на поверхности сложнопрофилированных изделий, внешний вид покрытий.

#### Заключение по результатам тестирования:

1. Защитная способность покрытий оценивалась по результатам исследований в камере соляного тумана, согласно стандарту ASTM B117. Защитная способность гальванических покрытий сплавом цинк-никель, полученных по предоставленной технологии с применением тестируемых композиций на крепежных элементах, соответствует защитной способности покрытий сплавом цинк-никель с хроматной пассивацией по ISO 15726-2009 (840 часов при толщине покрытия 10 мкм). Защитная способность гальванических покрытий сплавом цинк-никель с последующей пассивацией составляет 986 часов.

2. Равномерность распределения покрытий на поверхности сложнопрофилированных изделий по толщине оценивалась по результатам исследования поперечного шлифа образца с нанесенным покрытием методом оптической микроскопии, а по составу - методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Толщина покрытия сплавом цинк-никель на поверхности изделия составляла 9-11 мкм. Состав покрытия по поверхности изделия был постоянен, покрытие содержало 12-14 % масс. Ni.

3. Испытанные композиции рекомендуются к внедрению с целью замещения зарубежных продуктов.

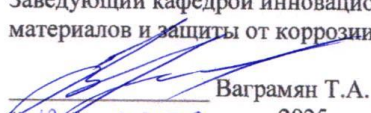
Акт подписали:

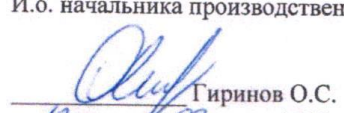
От РХТУ им. Д.И.Менделеева

От АО «НИЦЭВТ»

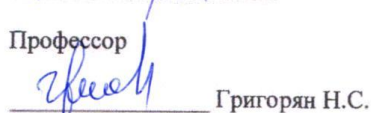
Заведующий кафедрой инновационных  
материалов и защиты от коррозии

И.о. начальника производственного комплекса

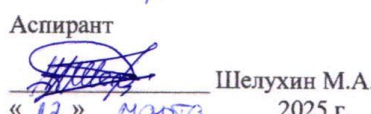
  
Ваграмян Т.А.  
«12» марта 2025 г.

  
Гиринов О.С.  
«12» 103 2025 г.

Профессор

  
Григорян Н.С.  
«12» марта 2025 г.

Аспирант

  
Шелухин М.А.  
«12» марта 2025 г.





## АКТ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И. Менделеева: заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н. Ваграмян Т.А., профессор, к.х.н. Григорян Н.С., аспирант Шелухин М.А.

от ООО ПК «НПП СЭМ.М.»: генеральный директор Архипов Е.А.

составили настоящий акт о том, что 17 апреля 2025 г. на гальваническом производстве ООО ПК «НПП СЭМ.М.» протестированы разработанные на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева композиции для процесса нанесения покрытия сплавом цинк-никель на поверхность крепежных элементов насыпью в барабане.

Покрyтия, а также их пассивацию, проводили в соответствии с предоставленными разработчиком инструкциями на применение с соблюдением рекомендуемых составов и режимных параметров процесса электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель и его последующей пассивации. Результаты тестирования покрытий сравнивали с аналогичными характеристиками хромированных кадмиевых покрытий, полученных в сернокислом электролите кадмирования с добавками, производимыми ООО ПК «НПП СЭМ.М.».

Оценивались следующие характеристики: защитная способность покрытий, равномерность распределения покрытия по составу и толщине на поверхности сложнопрофилированных изделий, внешний вид покрытий.

### Заключение по результатам тестирования:

1. Защитная способность покрытий оценивалась по результатам исследований в камере соляного тумана, согласно стандарту ASTM B117. Защитные свойства гальванические покрытий сплавом цинк-никель на крепежных элементах, полученных по предоставленной технологии с применением тестируемых композиций, сопоставимы с защитными свойствами хромированных кадмиевых покрытий, полученных в сернокислом электролите кадмирования с добавками, производимыми ООО ПК «НПП СЭМ.М.». Защитная способность гальванических покрытий сплавом цинк-никель с последующей пассивацией составляет 986 часов.

2. Равномерность распределения покрытий на поверхности сложнопрофилированных изделий по толщине оценивалась по результатам исследования поперечного шлифа образца с нанесенным покрытием методом

оптической микроскопии, а по составу - методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Равномерность распределения вышеуказанных покрытий по составу и толщине на изделиях сложного профиля не уступает равномерности распределения хромированных кадмиевых покрытий, полученных в сернокислом электролите кадмирования с добавками, производимыми ООО ПК «НПП СЭМ.М». Состав покрытия по поверхности изделия был постоянен, покрытие содержало 12-14 % масс. Ni.

3. По внешнему виду осаждаемые покрытия не уступают хромированным кадмиевым покрытиям, полученных в сернокислом электролите кадмирования с добавками, производимыми ООО ПК «НПП СЭМ.М».

4. Испытанные композиции рекомендуются к внедрению с целью замещения зарубежных продуктов.

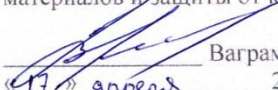
Акт подписали:

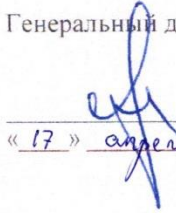
От РХТУ им. Д.И. Менделеева


От ООО ПК «НПП СЭМ.М»

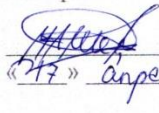
Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

Генеральный директор

 Ваграмян Т.А.  
« 17 » апреля 2025 г.

 Архипов Е.А.  
« 17 » апреля 2025 г.

Профессор  
 Григорян Н.С.  
« 17 » апреля 2025 г.

Аспирант  
 Шелухин М.А.  
« 17 » апреля 2025 г.



«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор МП ООО «ПО Металлист»



Колыхалов А.В.  
2025 г.

## АКТ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И. Менделеева: заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н. Ваграмян Т.А., профессор, к.х.н. Григорян Н.С., аспирант Шелухин М.А.

от ООО «ПО Металлист» Главный технолог метизного производства Уткин А.А.

составили настоящий акт о том, что 12 марта 2025 г. Совместно с ООО «ИП Металлист» протестированы разработанные на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева композиции для процесса нанесения покрытия сплавом цинк-никель на поверхность крепежных элементов насыпным методом.

Покрытия, а также их пассивацию, проводили в соответствии с предоставленными разработчиком инструкциями на применение с соблюдением рекомендуемых составов и режимных параметров процесса электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель и его последующей пассивации. Результаты тестирования покрытий сравнивали с аналогичными характеристиками зарубежных аналогов компании GalvaBrembo.

Оценивались следующие характеристики: защитная способность покрытий, равномерность распределения покрытия по составу и толщине на поверхности сложнопрофилированных изделий, внешний вид покрытий.

### Заключение по результатам тестирования:

1. Защитная способность покрытий оценивалась по результатам исследований в камере соляного тумана, согласно стандарту ASTM B117. По защитным свойствам гальванические покрытия сплавом цинк-никель на крепежных элементах, полученные по предоставленной технологии с применением тестируемых композиций не уступают покрытиям, полученным с применением зарубежных аналогов. Защитная способность гальванических покрытий сплавом цинк-никель с последующей пассивацией составляет 986 часов.

2. Равномерность распределения покрытий на поверхности сложнопрофилированных изделий по толщине оценивалась по результатам исследования поперечного шлифа образца с нанесенным покрытием методом оптической микроскопии, а по составу - методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Равномерность распределения вышеуказанных покрытий по составу и толщине на изделиях сложного профиля не уступает равномерности

распределения покрытий, полученных с применением зарубежных аналогов композиций для электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель и их пассивации. Состав покрытия по поверхности изделия был постоянен, покрытие содержало 12-14 % масс. Ni.

3. По внешнему виду осаждаемые покрытия не уступают покрытиям, полученным с применением зарубежных аналогов.

4. Испытанные композиции рекомендуются к внедрению с целью замещения зарубежных продуктов.

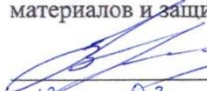
Акт подписали:

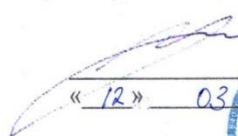
От РХТУ им. Д.И.Менделеева

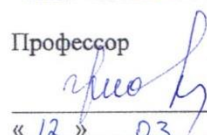
От ООО «ПО Металлист»

Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

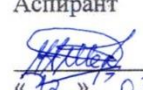
Главный технолог метизного производства

 Ваграмян Т.А.  
« 12 » 03 2025 г.

 Устин А.А.  
« 12 » 03 2025 г.

Профессор  
 Григорян Н.С.  
« 12 » 03 2025 г.



Аспирант  
 Шелухин М.А.  
« 12 » 03 2025 г.