

Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение  
«Всероссийский научно-  
исследовательский институт  
использования техники и нефтепродуктов  
в сельском хозяйстве  
(ФГБНУ ВНИИТиН)

392022, Тамбов, пер. Ново-Рубежный, 28  
Телефон: (84752) 44-64-14  
Факс: (84752) 44-62-03  
http://viiitn.tamb.ru  
e-mail: [viiitn-adm@mail.ru](mailto:viiitn-adm@mail.ru)

№ 556 от 28.11.2025г.

УТВЕРЖДАЮ  
Зам директора  
ФГБНУ «ВНИИТиН»  
кандидат технических наук,  
\_\_\_\_\_ / А.Н.Машков

28 11

2025 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (ФГБНУ «ВНИИТиН») на диссертационную работу

*Шелухина Михаила Александровича*

«Разработка технологического процесса электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного электролита», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Для защиты от атмосферной коррозии стальных поверхностей, в том числе в сельскохозяйственном производстве, широко используют гальванические цинковые покрытия, которые обладают высокой защитной способностью по отношению к стали и обеспечивают электрохимический характер ее защиты во влажной атмосфере. Однако вследствие высокого отрицательного потенциала цинковые покрытия не отличаются высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах. Известно, что легирование цинковых покрытий металлами подгруппы железа значительно повышает их коррозионную стойкость за счет смещения потенциала в более положительную область, поэтому цинк-никелиевые покрытия могут быть использованы для увеличения срока

службы временных покрытий из цинка. Цинк-никелевые покрытия, устойчивые к нагреву, ультрафиолетовому излучению, воздействию гидравлических жидкостей и топливу, менее токсичные подходят, чтобы заменить электролитические кадмиеевые покрытия, широко используемые в морских условиях. Использование кадмия сегодня ограничено в ряде стран законодательно ввиду его токсичности и негативного воздействия на окружающую среду, и требует строгого соблюдения государственных санитарных правил и экологических норм.

**Актуальность** работы обусловлена необходимостью повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий и замены токсичных кадмиеевых покрытий, сопоставимыми с ними по защитным характеристикам покрытиями такими, как цинк-никелевые покрытия, содержащие 12-14% никеля.

Следует отметить, что кислые электролиты (хлоридные, сульфатные) не нашли широкого промышленного применения из-за фундаментальных ограничений, таких как сильная зависимость состава сплава от плотности тока и низкая рассеивающая способность.

В отличие от них, щелочные электролиты демонстрируют высокую стабильность состава сплава в широком диапазоне плотностей тока ( $1-5 \text{ А/дм}^2$ ) и рассеивающую способность 70-85 %, что обеспечивает равномерность покрытия, и возможность обработки деталей сложной конфигурации.

На промышленных предприятиях Российской Федерации до последнего времени использовались исключительно зарубежные технологии, основанные на применении щелочных электролитов, поскольку конкурентоспособных отечественных разработок, отвечающих современным требованиям по технологичности процесса и функциональным характеристикам покрытий не существует. Таким образом, разработка отечественной импортозамещающей технологии электроосаждения цинк-никелевых является *актуальной* научно-технической задачей.

Диссертационная работа *по содержанию и структуре* полностью отвечает требованиям к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата технических наук по заявленной специальности.

*Во введении* к диссертационной работе четко сформулированы цель, задачи, объект и методы исследования. Полнота представленного материала соответствует установленным требованиям: освещена актуальность и степень разработанности проблемы, обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, а также данные о достоверности

результатов и их аprobации. Формулировки всех структурных элементов введения являются корректными и полностью соответствуют поставленным научным задачам.

*Аналитический обзор литературы*, представленный в первой главе диссертационной работы, выполнен на высоком научном уровне и отражает современное состояние исследований в области электрохимического осаждения цинк-никелевых покрытий. В работе проведен системный анализ фундаментальных основ процесса, включая термодинамические и кинетические закономерности соосаждения металлов, а также рассмотрены практические аспекты реализации технологии.

Автор провел комплексный анализ влияния технологических параметров (состава электролита, pH, температуры, плотности тока и режима осаждения) на состав, структуру и функциональные свойства покрытий. Ключевым выводом проведенного анализа является установление четкой корреляции между формированием  $\gamma$ -фазы (интерметаллид Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>) при содержании никеля 12–14 мас. % и достижением покрытием максимальной коррозионной стойкости.

Во второй главе представлен комплекс современных методик экспериментальных исследований, использованный диссертантом в процессе выполнения работы. Для установления влияния добавок на процесс электроосаждения сплава в аминоцинкнатном электролите М.А. Шелухиным проведены поляризационные исследования с использованием потенциостата AUTOLAB PGSTAT302N (Metrohm Autolab) в термостатированной трёхэлектродной ячейке. На основании полученных данных построены парциальные поляризационные кривые восстановления цинка и никеля, что позволило провести анализ кинетики сплавообразования. Особое внимание уделено методикам аналитического контроля состава сплава и электролитов с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000. Коррозионные испытания образцов с покрытиями выполнены в строгом соответствии с требованиями международных стандартов: испытания в камере соляного тумана по стандартам ASTM B117 и ISO 9227; тестирование методом соляных капель (ISO 4536); комплекс электрохимических исследований с построением коррозионных диаграмм. Примененный комплекс методов обеспечил достоверность и воспроизводимость результатов исследований.

В третьей главе диссертации развернуто представлены результаты разработки составов щелочных электролитов на основе ряда аминосодержащих лигандов, таких как полиэтиленполиамин (ПЭПА), полиамины ПА3, ПА4, ПА5, их комбинации (ПА3+ПА4, ПА3+ПА5), триэтаноламин (ТЭА), а также системы с двумя лигандами (ПА3+ТЭА,

ПАЗ+АС2). Для проведения сравнительного анализа автором был выполнен унифицированный комплекс исследований, включающий: определение содержания никеля в покрытии от мольного соотношения  $[Ni^{2+}]/[лиганд]$ ; оценку внешнего вида цинк-никелевого покрытия на тестовой пластине ячейки Хулла при оптимальном мольном соотношении  $[Ni^{2+}]/[лиганд]$ ; определение содержания никеля в покрытии от катодной плотности тока при различных концентрациях основных компонентов в растворе. На основании полученных данных для дальнейших исследований был обоснованно выбран электролит оптимального 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.

Автором получены суммарные поляризационные кривые процесса электроосаждения сплава цинк-никель, а также парциальные кривые восстановления цинка и никеля. Важным выводом является установленный факт, что введение в электролит аминоспирта АС2 приводит к более значительному снижению скорости осаждения цинка по сравнению с никелем, что в итоге повышает долю никеля в сплаве. Показано, что последующее добавление полиамина ПАЗ в раствор, содержащий АС2, вызывает некоторую деполяризацию процесса, что, по мнению соискателя, может быть следствием деполяризации выделения водорода и изменения механизма разряда цинкодержащих ионов. Для подтверждения гипотезы о формировании смешанного комплекса цинка была исследована зависимость потенциала полуволны от логарифма концентрации АС2 в растворе. Автором предложена обоснованная модель механизма сплавообразования: исходя из положения индивидуальных поляризационных кривых, более электроположительный никель восстанавливается на предельном токе, в то время как восстановление более электроотрицательного цинка протекает под смешанным контролем.

Значительный практический интерес представляют результаты разработки блескообразующей комбинации добавок (Б1, Б2, Б3), позволяющей получать защитно-декоративные цинк-никелевые покрытия из щелочного электролита в широком диапазоне катодной плотности тока как на подвесках, так и насыпью в барабане или колоколе

Отдельного внимания заслуживает исследование возможности применения для пассивации цинк-никелевых покрытий церий- и лантансодержащих растворов, ранее разработанных на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Изучен химический состав формирующихся конверсионных покрытий

и представлены результаты ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ, ASTM-B117). Сравнительный анализ проводился на образцах с цинковыми, кадмийевыми и цинк-никелевыми покрытиями, как без пассивации, так и с различными защитными конверсионными покрытиями, с фиксацией времени до появления продуктов коррозии.

*В четвертой главе диссертации представлены результаты исследования влияния технологических параметров процесса электроосаждения на состав и функциональные свойства цинк-никелевых покрытий.*

Установлено, что катодный выход по току сплава снижается с ростом катодной плотности тока. Автор справедливо отмечает, что данная зависимость является положительным технологическим фактором, поскольку свидетельствует о том, что рассеивающая способность электролита по металлу выше, чем по току. Это способствует достижению высокой равномерности распределения покрытия по толщине на изделиях со сложным профилем. Показано, что введение в электролит разработанных добавок, хотя и приводит к некоторому снижению выхода по току, величине его остается на приемлемом для щелочных электролитов уровне — от 30 до 87% в рабочем диапазоне катодных плотностей тока ( $0,2\text{--}5,0 \text{ A/dm}^2$ ).

На основе анализа зависимостей содержания никеля в покрытии и его внешнего вида (исследованного на тестовых пластинах ячейки Хулла) от температуры электролита был обоснован и установлен температурный режим процесса ( $20\text{--}30^\circ\text{C}$ ).

Также в этой главе приведены данные по разработке режима корректировки рабочего электролита. Автором специально разработаны концентрированные композиции, предназначенные как для приготовления электролита, так и для его корректировки с целью поддержания его стабильного состава в ходе эксплуатации.

*В заключении* представлены основные выводы из работы, далее приводятся *список сокращений, список литературы и приложение*.

Следует отметить хороший язык и логичность изложения автореферата и диссертации, которая является самодостаточным, завершенным трудом.

Работа изложена на 180 страницах печатного текста, содержит 9 таблиц и 114 рисунков. Список литературы содержит 156 источников.

Прилагаются Акты проведения промышленных испытаний на следующих предприятиях: АО «НИЦЭВТ», ООО ПК «НПП СЭМ.М», ООО «ПО Металлист».

Материалы, представленные в диссертации, опубликованы в более чем 19 печатных работах, включая 2 статьи в изданиях, входящих в международные базы

данных научного цитирования Scopus и Web of Science; работа хорошо апробирована и представлена на многочисленных международных и ведущих российских конференциях. Опубликованные работы подтверждают новизну и обоснованность выводов и свидетельствуют о признании работы научным сообществом. Содержание диссертационной работы подробно отражено в автореферате.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Установлено, что введение в щелочной аминоцинкатный электролит для осаждения сплава цинк-никель соединения из класса азотсодержащих полиалкиленгликолей (АС2) приводит к возрастанию содержания никеля в сплаве с 6 до 13 % вследствие поляризации процесса осаждения цинка.

2. Показано, что введение в аминоцинкатный электролит для электроосаждения сплава цинк-никель соединения, содержащего металлоид в непредельной степени окисления (Б3), расширяет рабочий диапазон плотностей тока, в котором осаждаются покрытия с содержанием никеля 12-14 %.

Практическая значимость данной работы заключается в разработке конкурентоспособной отечественной технологии электроосаждения цинк-никелевых покрытий, удовлетворяющих современным требованиям по равномерности их химического состава и толщины на сложнопрофилированной поверхности, внешнему виду, коррозионной стойкости и защитной способности, а также ресурсу и стабильности электролита; Разработана блескообразующая композиция добавок, позволяющая получать защитно-декоративные покрытия высокого качества как на подвесках, так и во вращательных технологических установках; Разработан процесс бесхроматной пассивации электролитических цинк-никелевых покрытий, осажденных из щелочного аминоцинкатного электролита; Разработанная технология протестирована на промышленных предприятиях (АО «НИЦЭВТ», ООО ПК «НПП СЭМ.М», ООО «ПО Металлист»), что подтверждено актами промышленных испытаний.

Работа имеет высокую практическую ценность, так как решена актуальная научно-техническая задача и разработанная технология готова к непосредственному внедрению в производство.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (Технические науки) в пунктах: (1). Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии; (2). Электрохимические, химические,

физические, биологические и комбинированные методы защиты конструкционных материалов от коррозии; (3). Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов и нанесения покрытий. Гальванопластика и гальваностегия. (5). Структура, защитные, механические, декоративные и другие свойства коррозионностойких материалов и защитных покрытий; (8). Экологические вопросы коррозии, противокоррозионных и электрохимических технологий. Очистка, регенерация, обезвреживание и утилизация отходов электрохимических производств и использование отходов в противокоррозионной технике.

В то же время, по диссертационной работе необходимо сделать следующие замечания:

1. В разделе «Актуальность» обоснование работы строится вокруг улучшения коррозионных свойств цинковых покрытий путем их легирования никелем. Однако данная аргументация является неполной и не отражает одну из ключевых практических причин активного внедрения цинк-никелевых покрытий в мировую и отечественную промышленность вместо высокотоксичных кадмииевых покрытий.

2. В литературном обзоре выбор цинк-никелевого покрытия вместо кадмииевого недостаточно обоснован. В принципе есть еще, по крайней мере, одна альтернатива цинк-никелевому покрытию – цинкнаполненные покрытия на неметаллической основе.

3. В пункте 2 практической значимости указано, что разрабатываемый электролит удовлетворяет современным требованиям к его ресурсу и стабильности, однако конкретных значений «современных требований» в работе не приводится.

4. Не совсем понятно, работает ли цинк-никелевое покрытие как протекторное для стали, нет сравнения эффективности протекторной защиты, по сравнению с чисто цинковым покрытием.

5. В работе упомянуто, что цинк-никелевое покрытие является дорогим, но менее токсичным, чем кадмииевое, но ни экономический, ни экологический эффект не рассчитываются.

6. Замечание к оформлению графиков на рисунках 3.14, 3.16, 3.18, 3.20, 3.24, 3.26, 3.28, 3.30. На представленных рисунках масштаб оси ординат (отображающей массовую долю никеля в покрытии) выбран неудачно. Чрезмерно широкий диапазон значений на оси Y приводит к сильному сжатию графиков, из-за чего кривые, соответствующие разным мольным соотношениям [катион металла]/[Лиганд], визуально

сливаются.

В то же время, представленные замечания носят дискуссионный характер и не затрагивают основные результаты работы. Выводы диссертационной работы достоверны, подтверждены полученными экспериментальными данными и не вызывают сомнений. Диссертация М.А. Шелухина отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД., а ее автор, Шелухин Михаил Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.



3

Отзыв подготовила Князева Лариса Геннадьевна

Отзыв заслушан и утвержден на заседании научно-технического совета №2 ФГБНУ ВНИИТиН, протокол заседания №3 от 28 ноября 2025 года

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», 392022, Россия, г. Тамбов, Переулок Ново-Рубежный, 28.

Телефон: (4752)44-64-14; факс (4752)44-62-03

Электронная почта: viitin-adm@mail.ru, fg



Секретарь заседания

/Корнев А.Ю./

Зам. директора ФГБНУ ВНИИТиН

/Машков А.Н./

