



ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

Тип статьи: научная, оригинальная

Article type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2025.116.2-4>

Электроосаждение сплава цинк-никель из щелочного аминосодержащего электролита

М.А. Шелухин[✉], А.Р. Хохряков, М.А. Подшибнев,
Н.С. Григорян, Н.А. Аснис, А.А. Абрашов, Т.А. Ваграмян

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047 Москва, Миусская площадь, д. 9

e-mail: shelukhin.m.a@muctr.ru

Аннотация. В работе предложена методика синтеза аминосодержащего соединения из полиамина (ПА-10) и соединения оксиранового ряда (М-10), способного образовывать с ионами Ni^{2+} прочные, стабильные в щелочной среде комплексы.

Исследовано влияние соотношения исходных мономеров для синтеза комплексообразующего компонента щелочного электролита для процесса электроосаждения сплава цинк-никель, а также мольного соотношения Ni^{2+} и комплексообразующего компонента (ПА-10М_{1,5}) в растворе на содержание Ni в сплаве и внешний вид получаемых покрытий.

Установлено, что оптимальным для синтеза комплексообразующего компонента электролита ПА-10_{М_{1,5}} является мольное соотношение исходных мономеров ([ПА-10]:[М-10]), равное 1,5:1, а наиболее перспективным с технологической точки зрения является раствор на основе ПА-10М_{1,5} с мольным соотношением ионов никеля к комплексообразующему компоненту в электролите 1:2.

Разработан щелочной электролит для электроосаждения защитных покрытий сплавом цинк-никель, содержащий (г/л): Zn^{2+} – 9; Ni^{2+} – 3,5; $NaOH$ – 112,5; ПА-10_{М_{1,5}} – 31,3, позволяющий осаждать на стальную поверхность покрытия сплавом цинк-никель, содержащие 12...14 %_{масс.} никеля, при катодной плотности тока 0,5...5,0 А/дм², $t = 22...40$ °С и механическом перемешивании. Определена коррозионная стойкость и защитная способность полученных покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение, сплав цинк-никель, Zn-Ni, щелочной электролит, защита от коррозии, гальванотехника, обработка поверхности, защитные покрытия, цинк-никелевое покрытие

Для цитирования: Шелухин М.А., Хохряков А.Р., Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А. Электроосаждение сплава цинк-никель из щелочного аминосодержащего электролита // Практика противокоррозионной защиты. – 2025. – Т. 30, № 2. – С. 40-55. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-4>

Статья получена 12.02.2025. Принята к публикации 27.04.2025. Опубликовано 01.06.2025.

Конфликт интересов. Абрашов А.А. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2018 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy from Alkaline Amine-containing Electrolyte

Mikhail A. Shelukhin[✉], Andrey R. Khokhryakov, Mikhail A. Podshibnev,
Nelya S. Grigoryan, Naum A. Asnis, Aleksey A. Abrashov, Tigran A. Vagramyan

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

e-mail: shelukhin.m.a@muctr.ru

Abstract. This work proposes a method for synthesizing an amine-containing compound from polyamine (PA-10) and an oxirane series compound (M-10) capable of forming strong, alkaline-stable complexes with Ni^{2+} ions. The effect of the ratio of the initial monomers for synthesizing the complexing component of the alkaline electrolyte for the process of electrodeposition of zinc-nickel alloy, as well as the molar ratio of Ni^{2+} and the

complexing component (PA-10_{M1.5}) in the solution on the Ni content in the alloy and the appearance of the resulting coatings was studied.

It was established that the optimal molar ratio of the initial monomers ([PA-10]:[M-10]) for the synthesis of the complexing component of the PA-10_{M1.5} electrolyte is 1.5:1, and the most promising from the technological point of view is a solution based on PA-10_{M1.5} with a molar ratio of nickel ions to the complexing component in the electrolyte of 1:2.

An alkaline electrolyte has been developed for the electrodeposition of protective coatings with a zinc-nickel alloy containing (g/l): $Zn^{2+} - 9$; $Ni^{2+} - 3.5$; $NaOH - 112.5$; PA-10_{M1.5} – 31.3, which allows deposition of zinc-nickel alloy coatings containing 12...14 %_{wt} nickel on a steel surface at a cathodic current density of 0.5...5.0 A/dm², $t = 22...40$ °C and mechanical stirring. The corrosion resistance and protective capacity of the obtained coatings were determined.

Keywords: electroplating, zinc-nickel alloy, Zn-Ni, alkaline electrolyte, corrosion protection, electroplating, surface treatment, protective coatings, zinc-nickel coating

For citation: Shelukhin, M. A., Khokhryakov, A. R., Podshibnev, M. A., Grigoryan, N. S., Asnis, N. A., Abrashov, A. A. & Vagramyan, T. A. (2025). Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy from Alkaline Amine-containing Electrolyte. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 30 (2), 40-55. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.116.2-4>

Received February 12, 2025. Accepted for publication April 27, 2025. Published June 01, 2025.

Conflict of interest. Aleksey A. Abrashov has been a member of the editorial board of the journal "Theory and Practice of Corrosion Protection" since 2018, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal's peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

Введение

Во многих отраслях промышленности для защиты от коррозии стальных конструкций применяют цинковые покрытия [1]. Из литературных источников 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 [2].

Покрyтия сплавом цинк–никель обладают рядом преимуществ перед цинковыми покрытиями:

- они не подвержены контактной коррозии при соприкосновении с алюминиевыми сплавами и устойчивы во многих гидравлических жидкостях [3];
- благодаря легированию никелем, они сохраняют декоративный внешний вид дольше, так как никель способствует образованию на поверхности пассивной пленки [4];
- цинк–никелевые покрытия сохраняют свои защитные свойства при более высоких температурах (100...160 °C) по сравнению с покрытиями из чистого цинка [4-6].

Кроме того, покрытия сплавом Zn-Ni в значительной мере превосходят цинковые покрытия не только по защитным свойствам, но и по физико-механическим характеристикам [7], что определяет их широкое применение в автомобильной [7-11], аэрокосмической [10] и авиационной [8, 9] отраслях промышленности.

Наиболее высокой коррозионной стойкостью и защитной способностью по отношению к стали обладают покрытия с содержанием никеля в пределах от 12 до 14 %_{масс.} [12]. При меньшем содержании никеля (менее 12 %_{масс.}), коррозионная стойкость покрытия ненамного выше, чем у цинкового и не обеспечивает надлежащей защиты в солевых средах. С другой стороны, при более высоком содержании никеля (более 14 %_{масс.}), покрытие теряет способность к электрохимической защите стальной основы, обеспечивая лишь ее механическую защиту [12].

В литературе описано большое количество составов кислых и щелочных электролитов для осаждения цинк-никелевых покрытий [13]. Основными недостаткам кислых электролитов являются существенная зависимость состава сплава от катодной плотности тока, а также низкая рассеивающая способность. Щелочные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, а следовательно, постоянством состава осаждаемого покрытия в широком диапазоне катодных плотностей тока, что особенно важно при их нанесении на поверхность сложнопрофилированных изделий.

Наибольший интерес для электроосаждения сплава цинк-никель представляют комплексные щелочные электролиты на основе полиаминов, образующих прочный, стабильный в щелочной среде комплекс с ионами никеля [14].

До последнего времени на предприятиях российского промышленного сектора применялись зарубежные технологии на базе растворов, содержащих в своем составе аминоксодержащие алифатические соединения, поскольку отечественных технологий осаждения цинк-никелевых покрытий, удовлетворяющих современным требованиям по технологичности и свойствам осаждающихся покрытий, не существует. В настоящее время, в связи со сложившейся геополитической обстановкой, появился высокий спрос на отечественные технологии электроосаждения покрытий сплавом цинк-никель.

Таким образом, разработка щелочного электролита для получения коррозионно-стойких защитно-декоративных цинк-никелевых покрытий с содержанием 12...14 %_{масс.} никеля является актуальной научно-технической задачей.

Методика экспериментов

В качестве основы для нанесения гальванических покрытий сплавом цинк-никель использовалась углеродистая конструкционная сталь марки 08пс. Химическое обезжиривание образцов размерами 25×20×0,8 мм проводили в растворе, содержащем (г/л): $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ – 16,8; Na_2CO_3 – 10; $NaOH$ – 30; $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ – 18,5; ПАВ – 15 при 80 °С в течение 10 мин. Для травления поверхности образцов использовали раствор, содержащий (г/л): HCl – 250; уротропин – 50 при 18...25 °С в течение 2 мин. Электрохимическое обезжиривание проводили в растворе, содержащем (г/л): $NaOH$ – 50; Na_2CO_3 – 25; $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ – 46,3 при 40 °С, плотности переменного тока 5 А/дм² в течение 5 мин. Для активации поверхности образцов использовали раствор 10% H_2SO_4 при 18...25 °С в течение 2 мин [15]. Между стадиями подготовки поверхности осуществлялась двухстадийная промывка сначала в водопроводной, а после – в дистиллированной воде. После осаждения образцы с покрытием высушивались потоком горячего воздуха.

Для исследования состава партий ПС навеску пробы массой 3...5 мг обрабатывали смесью 0,25 мл ацетонитрила и 0,25 мл трифторуксусного ангидрида, раствор выдерживали 5 часов и удаляли дериватизи-

рующий 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 ПС методом ИК-спектроскопии на ИК Фурье спектрометре регистрировали ИК-спектры в тонкой пленке на пластине бромиды калия. Классификацию соединений проводили по характерным колебаниям функциональных групп, оценку количественного состава и идентификацию компонентов проводили по бескалибровочной модели с использованием спектральных баз данных в программе OMNICSpectra.

Для синтеза комплексообразующего компонента электролита для осаждения сплава цинк-никель и приготовления растворов в работе применялись химические реактивы квалификации не ниже «ч» и дистиллированная вода.

Синтез комплексообразующего компонента электролита для осаждения сплава цинк-никель (ПА-10м) осуществляли следующим образом: в реактор вводили необходимое количество дистиллированной воды, включали перемешивающее устройство и порциями попеременно (начиная с ПА-10) вводили расчетное количество исходных мономеров, которыми являлись ПА-10, представляющий собой полиамин с молекулярной массой, не превышающей 1000 единиц (индивидуальное соединение), и М-10, представляющий собой вещество оксианового ряда. Введение каждой порции исходных мономеров сопровождалось увеличением температуры реакционной смеси, новую порцию исходных мономеров вводили после того, как температура реакционной смеси снижалась до 60 °С. В случае чрезмерного увеличения вязкости в реакци-

онную смесь добавляли небольшое количество дистиллированной воды. Полученный продукт синтеза оставляли до полного завершения реакции при температуре 18...25 °С на 24...48 ч. Косвенным признаком того, что в результате реакции образовалось новое, более высокомолекулярное соединение, являлось значительное увеличение вязкости продукта реакции, по сравнению с исходными мономерами.

Электролит для осаждения сплава цинк-никель готовили следующим образом: ZnO и $NaOH$ в весовом соотношении $\approx 1:10$ смешивали в сухом виде, затем растворяли в дистиллированной воде ($\approx 3/5$ от общего объема), после полного растворения компонентов раствор остужали до температуры 18...25 °С. В отдельной порции дистиллированной воды ($\approx 1/10$ от общего объема) растворяли расчетное количество $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; также в отдельной порции дистиллированной воды ($\approx 1/5$ часть от общего объема) растворяли расчетное количество синтезированного комплексобразующего компонента. При перемешивании раствор $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ приливали в раствор комплексобразующего компонента. Образовавшийся раствор аминного комплекса никеля при интенсивном перемешивании приливали в приготовленный цинкатный раствор, после чего доводили объём до расчетного дистиллированной водой.

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

Экспресс оценку зависимости внешнего вида осаждающихся покрытий от катодной плотности тока производили при помощи угловой ячейки Хулла. В качестве катодов использовались стальные пластины размером 100×70×0,8 мм, в качестве анода – никелевая пластина.

Содержание никеля в покрытии определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX 7000 (Япония). Для этого измеряли энергию и интенсивность вторичного флуоресцентного излучения, возникающего при облучении поверхности покрытия рентге-

новскими излучением.

Выход по току сплава определяли при помощи медного кулонометра и рассчитывали по формуле (1):

$$BT = \frac{\Delta m_{alloy} \cdot q_{Cu}}{\Delta m_{Cu} \cdot q_{alloy}}, \quad (1)$$

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

Δm_{Cu} , Δm_{alloy} – привесы катода кулонометра и образца соответственно, г.

Время, необходимое для электроосаждения сплава $Zn-Ni$ заданной толщины, рассчитывали по формуле (2):

$$\tau = \frac{\delta \cdot \rho_{alloy} \cdot 0,6}{i_k \cdot q_{alloy} \cdot BT}, \quad (2)$$

где δ – толщина покрытия, мкм;

ρ_{alloy} – плотность сплава, г/см³;

i_k – катодная плотность тока, А/дм²;

q_{alloy} – электрохимический эквивалент сплава, г/А·ч;

BT – выход по току сплава, %.

Плотность сплава и электрохимический эквивалент сплава рассчитывали по формулам (3, 4):

$$\rho_{alloy} = \frac{\rho_{Zn} \cdot \rho_{Ni}}{\rho_{Zn} \cdot N_{Ni} + \rho_{Ni} \cdot N_{Zn}}, \quad (3)$$

$$q_{alloy} = \frac{q_{Zn} \cdot q_{Ni}}{q_{Zn} \cdot N_{Ni} + q_{Ni} \cdot N_{Zn}}, \quad (4)$$

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

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата Autolab PGT302N (Нидерланды) в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 5,0 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали стальные образцы с Zn и $Zn-Ni$ покрытием. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода, а их значения пересчитывали в нормальную водородную шкалу.

Для определения значений коррозионного потенциала $E_{корр}$ и плотности коррозионного тока $i_{корр}$ использовали метод тафелевской экстраполяции [16,17]. Значения $E_{корр}$ и $i_{корр}$ определяли по координатам точек пересечения экстраполированных анодных и катодных тафелевских участков вольтамперограмм.

Коррозионные испытания производили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии со стандартом ASTM B117. В качестве солевого раствора использовали 5% NaCl (pH 6,5...7,2), который распыляли внутри камеры с испытуемыми образцами. Температура в камере составляла 35 °С, влажность 95...100%. Осмотр образцов производили 3 раза в сутки для фиксации появления первых очагов коррозии.

Результаты и их обсуждение

Описанный в работе [18] щелочной раствор, позволяющий получать покрытия сплавом цинк-никель в широком диапазоне катодных плотностей тока (0,2...5,0 А/дм²), обладает существенным недостатком, который делает невозможным его внедрение в промышленность, а именно – отсутствует воспроизводимость результатов процесса электроосаждения ввиду существенного различия соотношения компонентов, входящих в состав товарного продукта (ПС), используемого для комплексования ионов Ni^{2+} . Этот факт, по всей видимости, связан со сложностями соблюдения параметров процесса синтеза ПС или непостоянством состава исходного сырья.

В качестве базового раствора был выбран электролит с комплексобразующим компонентом на основе органического аминоксодержащего соединения с молекулярной массой, не превышающей 1000 единиц, из класса линейных полиаминов ПА-10 (индивидуальное соединение) следующего состава (моль/л):

Zn^{2+} (в виде ZnO) – 0,14; NaOH – 2,81; Ni^{2+} (в виде $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 0,06; ПА-10 – 0,24...0,48.

Исследовано влияние соотношения мольных концентраций $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{ПА-10}]$ на состав сплава и внешний вид покрытия (Пк) от катодной плотности тока (табл. 1).

Можно заметить, что с ростом мольного соотношения $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$ и увеличением плотности тока, концентрация никеля в сплаве возрастает. Оптимального состава сплава удается добиться только на высоких плотностях тока. Все покрытия, полученные из данных электролитов, имеют неудовлетворительный внешний вид. Кроме того, необходимо отметить, что в растворе при мольном соотношении $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$ равном 1:2 выпадает нерастворимый белый осадок, что, вероятно, связано с недостаточной концентраций лиганда для получения растворимых в щелочной среде комплексных соединений Ni^{2+} .

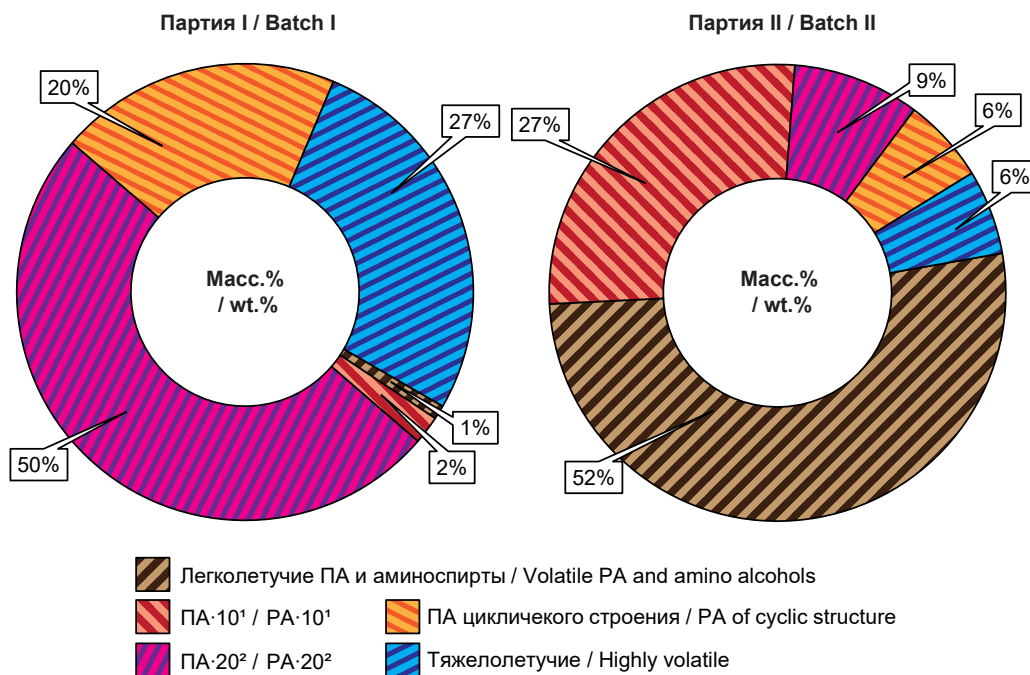
Сравнение результатов анализа, проведенного методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ХМС) двух различных партий комплексобразующего компонента электролита (ПС), представляющего собой смесь полиаминов линейного и циклического строения, а также аминоспиртов, средняя молекулярная масса которой не превышает 3000 единиц, показало существенное различие соотношения компонентов в них (рис. 1).

Состав ПС I (партия I) представлен, в основном, полиамином ПА-20, ПА цикли-

Таблица 1. Зависимость содержания Ni в сплаве (%_{масс.}) и внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$ в электролите

Table 1. Dependence of Ni content in the alloy (%_{wt.}) and the appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$ in the electrolyte

$[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}]$	$i_k, \text{A/dm}^2 / i_k, \text{A/dm}^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:4	6,7	6,4	7,8	9,5	12,4	12,6
1:8	9,9	9,2	8,6	11,5	14,0	13,7
	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)			



¹Органический полиамин с $M \leq 1000$ (индивидуальное соединение) / ¹Organic polyamine with $M \leq 1000$ (individual compound)
²Органический полиамин с $M \leq 2000$ (индивидуальное соединение) / ²Organic polyamine with $M \leq 1000$ (individual compound)

Рис. 1. Состав товарных партий комплексообразующего компонента ПС
Fig. 1. Composition of commercial batches of PS ligand

ческого строения и тяжелолетучими соединениями. Доля легколетучих полиаминов, аминоспиртов и полиамина ПА-10 не превышает 3 %_{масс.} В случае же ПС II (партия II) состав, главным образом, представлен гораздо более летучими соединениями. Содержание ПА-20, ПА циклического строения, а также тяжелолетучих полиаминов не превышает 21 %_{масс.}

С учетом этого факта, для увеличения молекулярной массы комплексообразующего компонента по методике, описанной выше, была проведена реакция поликонденсации полиамина с соединением оксиранового ряда (М-10). В качестве исходного полиамина для модификации комплексообразующего компонента электролита был выбран ПА-10. Косвенным признаком того, что в результате реакции образовывалось более высокомолекулярное вещество, являлось значительное увеличение вязкости продукта реакции по сравнению с исходными мономерами.

Исследованы зависимости содержания никеля в сплаве и внешнего вида Пк от катодной плотности тока. Покрyтия осаждали из электролитов, в которых, в качестве ком-

плексообразующего компонента для комплексования ионов никеля, использовались продукты реакции ПА-10 с М-10, полученные при различном соотношении мольных концентраций исходных мономеров.

Установлено, что при соотношении мольных концентраций исходных мономеров ([ПА-10]:[М-10]), равном 1:1, мольное соотношение никеля к комплексообразующему компоненту (ПА-10_{М1}), позволяющее получить стабильный электролит, равно 1:8, при уменьшении количества комплексообразующего компонента в растворе выпадает белый осадок на этапе приготовления. Можно отметить, что оптимальный состав сплава достигается в узком интервале катодных плотностей тока (здесь и далее зеленым цветом обозначена область оптимального содержания никеля в сплаве) (рис. 2, табл. 2).

Внешний вид полученных покрытий остается неудовлетворительным во всем исследованном диапазоне катодных плотностей тока, покрытия неоднородные, обладают низкой адгезией к стальной основе.

При использовании в качестве комплексообразующего компонента продукта синтеза (ПА-10_{М2}), полученного из исходных

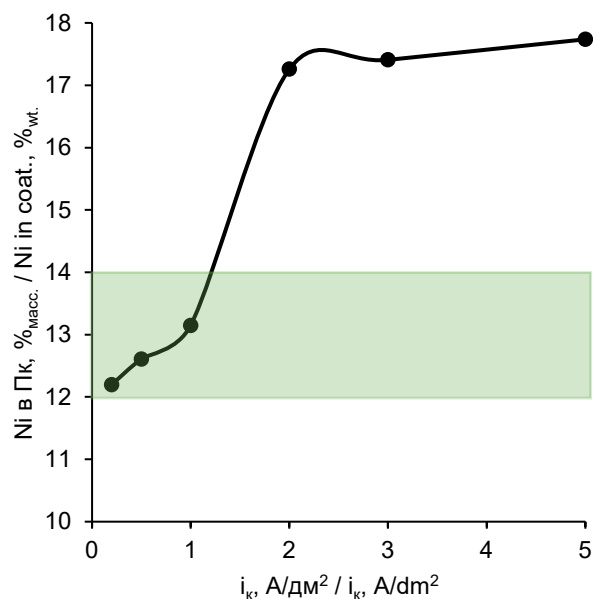


Рис. 2. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при молярном соотношении $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ 1:8 в электролите

Fig. 2. Dependence of Ni content in coat. on i_k at molar ratio of $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ 1:8 in the electrolyte

мнономеров в соотношении их молярных концентраций, равном 2:1, была исследована зависимость содержания Ni (в % масс.) в покрытии и внешнего вида Пк при различных молярных соотношениях $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M2}]$ в электролите (рис. 3). Как видно из рис. 3, на низких плотностях тока с увеличением молярного соотношения $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M2}]$ содержание никеля в покрытии возрастает, а на высоких плотностях тока несколько уменьшается, оптимального состава сплава

удается добиться в более широком интервале плотностей тока, однако внешний вид покрытий остается неудовлетворительным (табл. 3).

С учетом полученных результатов можно предположить, что оптимального состава сплава в широком диапазоне плотностей тока можно достичь при осаждении покрытий из раствора на основе комплексообразующего компонента, синтезированного из ПА-10 и М-10, при соотношении их молярных концентраций, находящемся в диапазоне от 1:1 до 2:1.

При использовании в качестве комплексообразующего компонента продукта синтеза (ПА-10_{M1,25}), полученного из исходных мономеров в соотношении их молярных концентраций равном 1,25:1, содержание никеля в сплаве увеличивается с ростом количества комплексообразующего компонента (рис. 4), оптимального состава сплава удается достичь в электролите с молярным соотношением ионов никеля к комплексообразующему компоненту, равному 1:2, в интервале плотностей тока от 2 до 4 А/дм², что делает невозможным его использование для нанесения покрытий на изделия сложной формы. На низких катодных плотностях тока внешний вид покрытий ухудшается (табл. 4).

Увеличение молярного соотношения мономера ПА-10 к мономеру М-10 при синтезе до 1,5 и использование продукта реакции (ПА-10_{M1,5}) в качестве комплексообразующего компонента приводит к тому, что оптимальный состав сплава в

Таблица 2. Зависимость содержания Ni в сплаве и внешнего вида Пк от i_k при молярном соотношении $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ 1:8 в электролите

Table 2. Dependence of Ni content in the alloy and the appearance of coat. on i_k at molar ratio of $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ 1:8 in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$ / $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1}]$	$i_k, A/dm^2 / i_k, A/dm^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:8						
	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)			

широком диапазоне катодных плотностей тока (0,5...5,0 А/дм²) удается осадить при мольном соотношении $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ в электролите, равном 1:2 (рис. 5), а полученные Пк являются полублестящими. При дальнейшем увеличении мольного соот-

ношения никеля к комплексообразующему компоненту ухудшается внешний вид Пк, а рабочий диапазон плотностей тока сужается (табл. 5). Дальнейшее увеличение мольного соотношения ПА-10 к М-10 при синтезе до 1,75:1 и использование продукта реакции

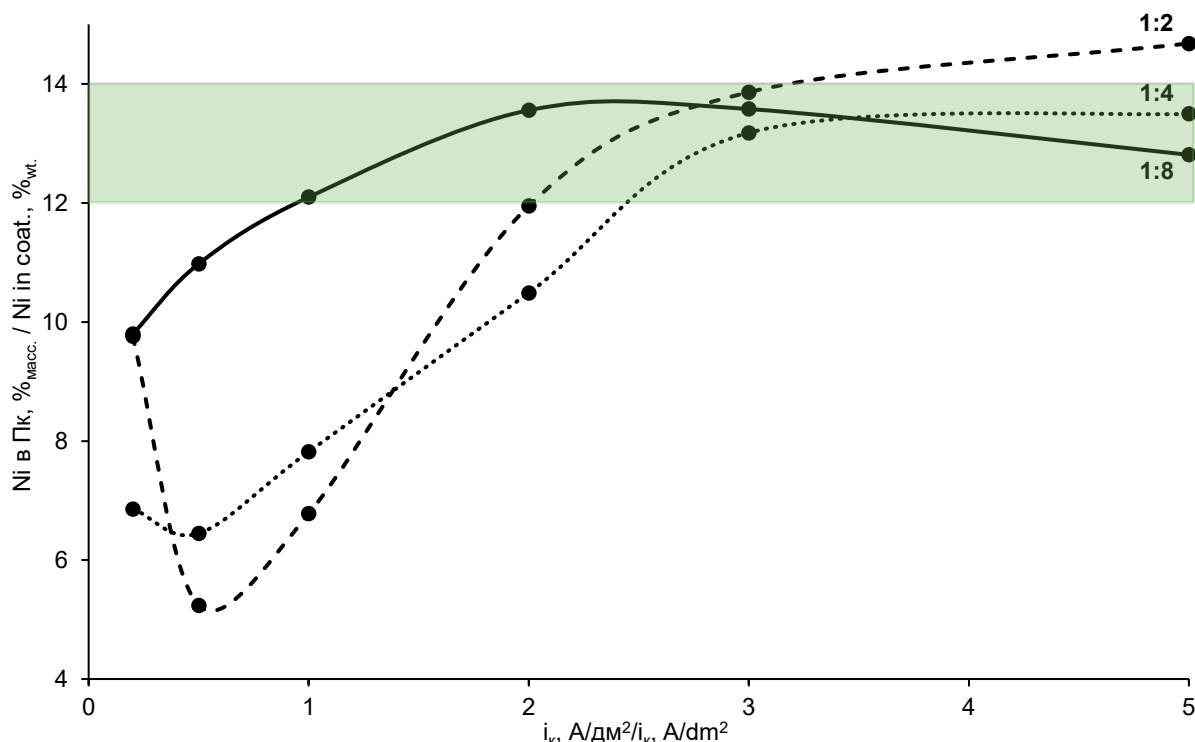


Рис. 3. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ в электролите

Fig. 3. Dependence of Ni content and appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ in the electrolyte

Таблица 3. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ в электролите

Table 3. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$ / $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M2}]$	$i_k, A/dm^2 / i_k, A/dm^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:2						
1:4						
1:8						
	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)			

(ПА-10_{М1,75}) в качестве комплексообразующего компонента приводит к сужению рабочего диапазона катодных плотностей тока, в котором осаждаются покрытия оптимального состава (рис. 7), а также ухудшению

внешнего вида покрытий (табл. 6).

Наблюдаемые на рис. 2-6 локальные экстремумы могут объясняться следующим образом: как известно, содержание никеля в покрытии при электроосаждении сплава

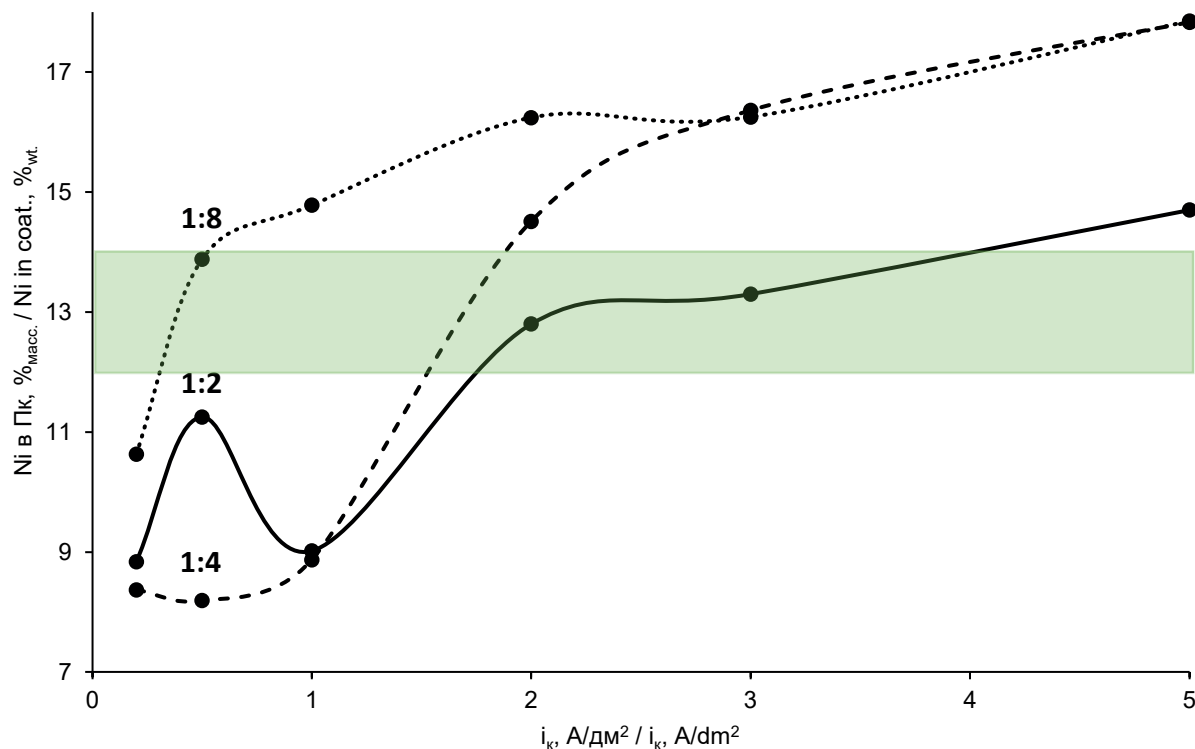


Рис. 4. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при различных молярных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ в электролите

Fig. 4. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ in the electrolyte

Таблица 4. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных молярных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ в электролите

Table 4. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$ / $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,25}]$	$i_k, A/dm^2 / i_k, A/dm^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:2						
1:4						
1:8						
	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)			

цинк-никель из щелочного раствора сильно зависит от перемешивания прикатодного слоя. Вместе с тем, из литературы известно, что при электроосаждении цинка из цинкатных растворов при катодной плотности

тока от 0 до порядка 0,7...1,2 А/дм² наблюдается линейная зависимость роста скорости осаждения от катодной плотности тока, после чего рост замедляется. Кроме того, в цинкатных растворах примерно с тех же

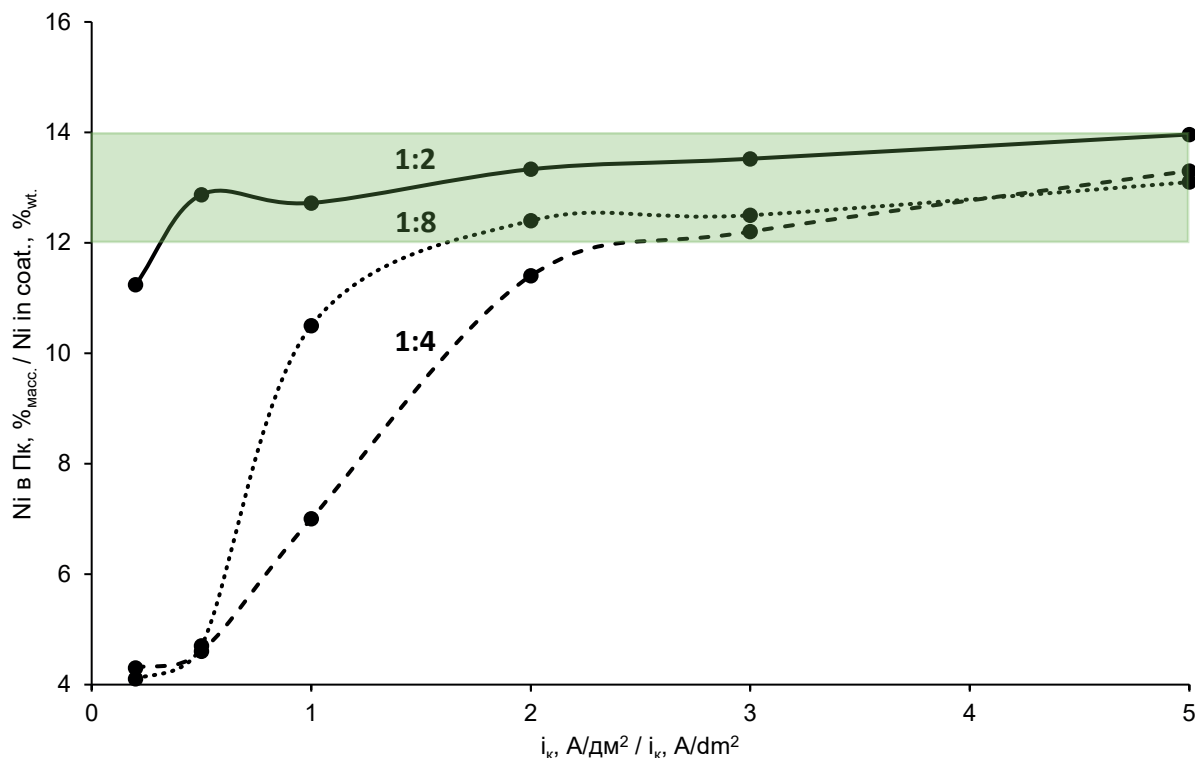


Рис. 5. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ в электролите

Fig. 5. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ in the electrolyte

Таблица 5. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ в электролите

Table 5. Dependence appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$ / $[Ni^{2+}]:[ПА-10_{M1,5}]$	$i_k, A/dm^2 / i_k, A/dm^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:2						
1:4						
1:8						
	полублестящие		матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)	

значений наблюдается падение выхода по току [19], что способствует лучшему перемешиванию прикатодного слоя при электроосаждении цинка. Можно предположить, что при электроосаждении сплава цинк-никель

из исследованных растворов скорость электроосаждения цинка снижается в диапазоне от 0 до 0,7...1,2 А/дм², а скорость осаждения никеля за счет интенсификации перемешивания прикатодного слоя увеличивается

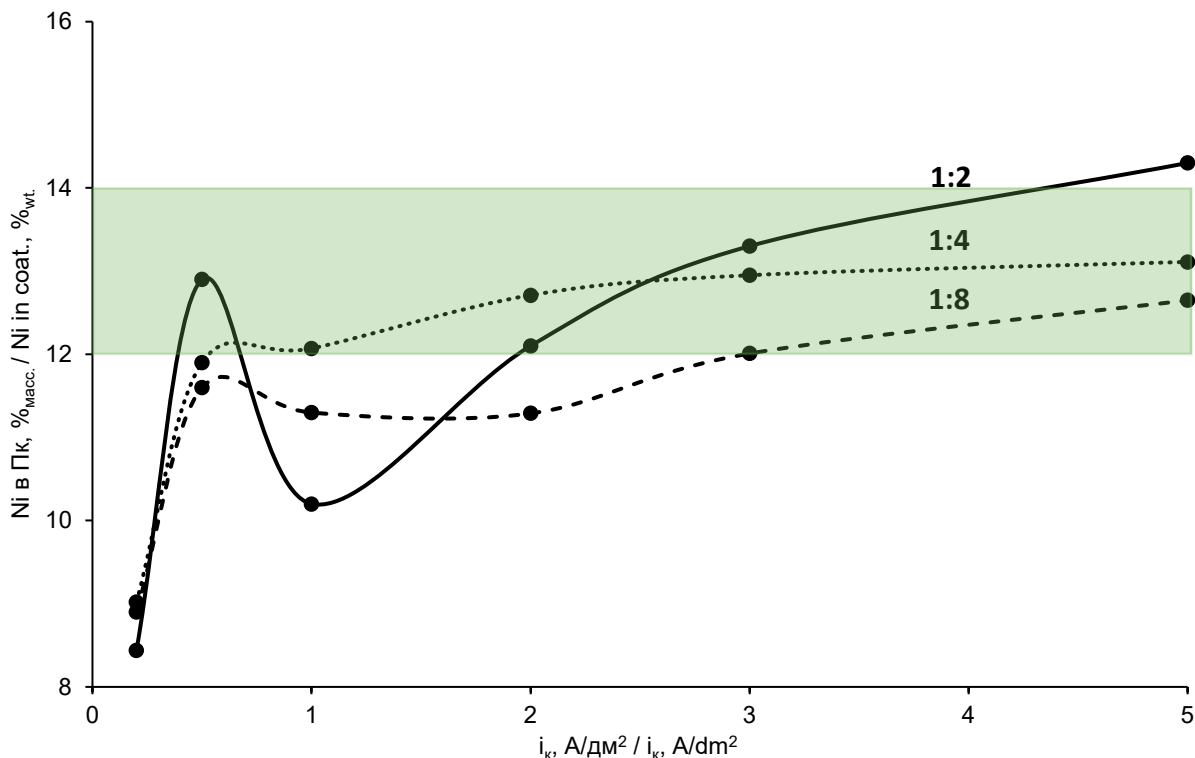


Рис. 6. Зависимость содержания Ni в Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ в электролите

Fig. 6. Dependence of appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ in the electrolyte

Таблица 6. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ в электролите

Table 6. Dependence appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ in the electrolyte

$[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$ / $[Ni^{2+}]:[PA-10_{M1,75}]$	$i_k, \text{A/dm}^2 / i_k, \text{A/dm}^2$					
	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
1:2						
1:4						
1:8						

	матовые Пк		Пк неудовлетворительного качества (неоднородные, с плохой адгезией)
--	------------	--	---

после этих значений, что в свою очередь, предположительно, способствует увеличению его содержания в цинк-никелевом покрытии. При этом можно заметить, что увеличение содержания комплексообразующего компонента в растворе способствует «сглаживанию» хода вышеназванных зависимостей, что, вероятно, объясняется затруднением разряда никеля на катоде за счет образования более прочного комплекса в электролите.

Таким образом, анализ полученных зависимостей показал, что наиболее перспективным с технологической точки зрения является раствор на основе ПА-10_{М1,5} с мольным соотношением никеля к комплексообразующему компоненту в электролите, равном 1:2.

На рис. 7 представлена зависимость катодного выхода по току от плотности тока для электролита на основе ПА-10_{М1,5}. Как видно, катодный выход по току у данного электролита находится в диапазоне 55...98 % (рис. 7), что характерно для зарубежных щелочных электролитов для осаждения сплава цинк-никель на основе аминсодержащих соединений.

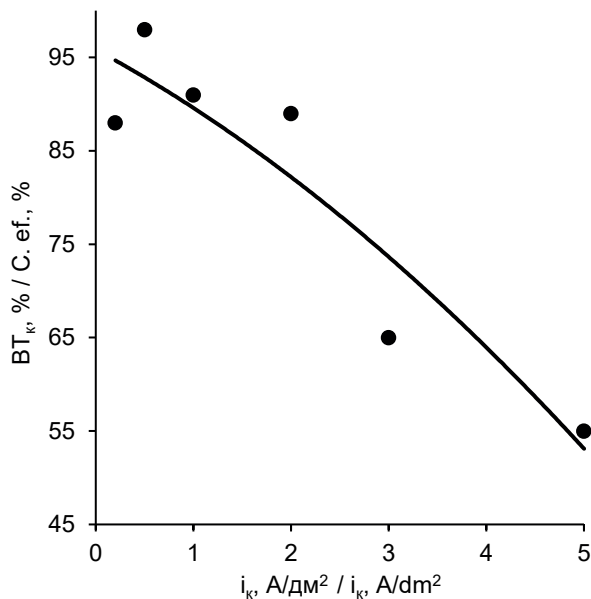


Рис. 7. Зависимость ВТк от i_k для электролита на основе ПА-10_{М1,5}
Fig. 7. Dependence of C. ef. on i_k for electrolyte based on PA-10_{М1,5}

Таблица 6. Зависимость внешнего вида Пк от i_k при различных мольных соотношениях $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}_{\text{М1,75}}]$ в электролите

Table 6. Dependence appearance of coat. on i_k at different molar ratios of $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}_{\text{М1,75}}]$ in the electrolyte

$[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}_{\text{М1,75}}]$ / $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{ПА-10}_{\text{М1,75}}]$	$E_{\text{корр.}}$, В (с.в.э.) / $E_{\text{корр.}}$, V (SHE)	$i_{\text{корр.}}$, мкА/см ² / $i_{\text{корр.}}$, uA/cm ²
Zn покрытие / Zn coating	-0,779	38,1
Zn-Ni покрытие из электролита на основе ПА-10 _{М1,5} / Zn-Ni coating (electrolyte based on PA-10 _{М1,5})	-0,596	14,3
Zn-Ni покрытие из электролита на основе ПС (партия I) / Zn-Ni coating (electrolyte based on PS (batch I))	-0,579	13,8
Zn-Ni покрытие из кислого электролита / Zn-Ni coating from acid electrolyte	-0,592	15,6

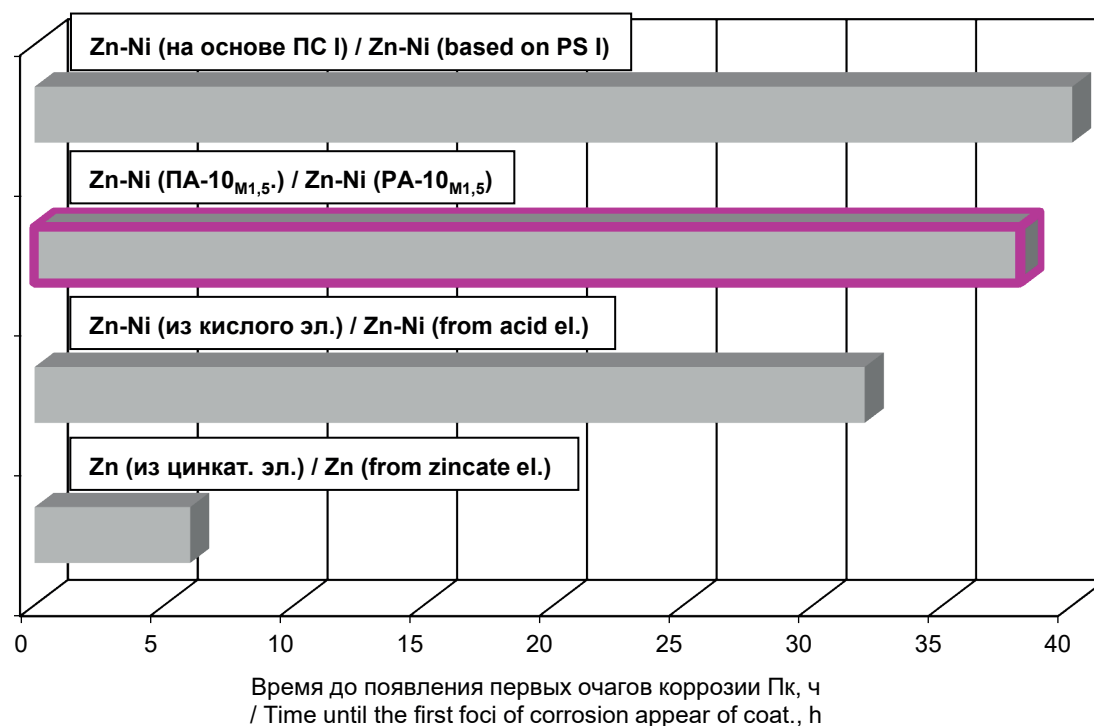


Рис. 8. Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана (белая коррозия)

Fig. 8. Results of corrosion tests in a salt spray chamber (white corrosion)

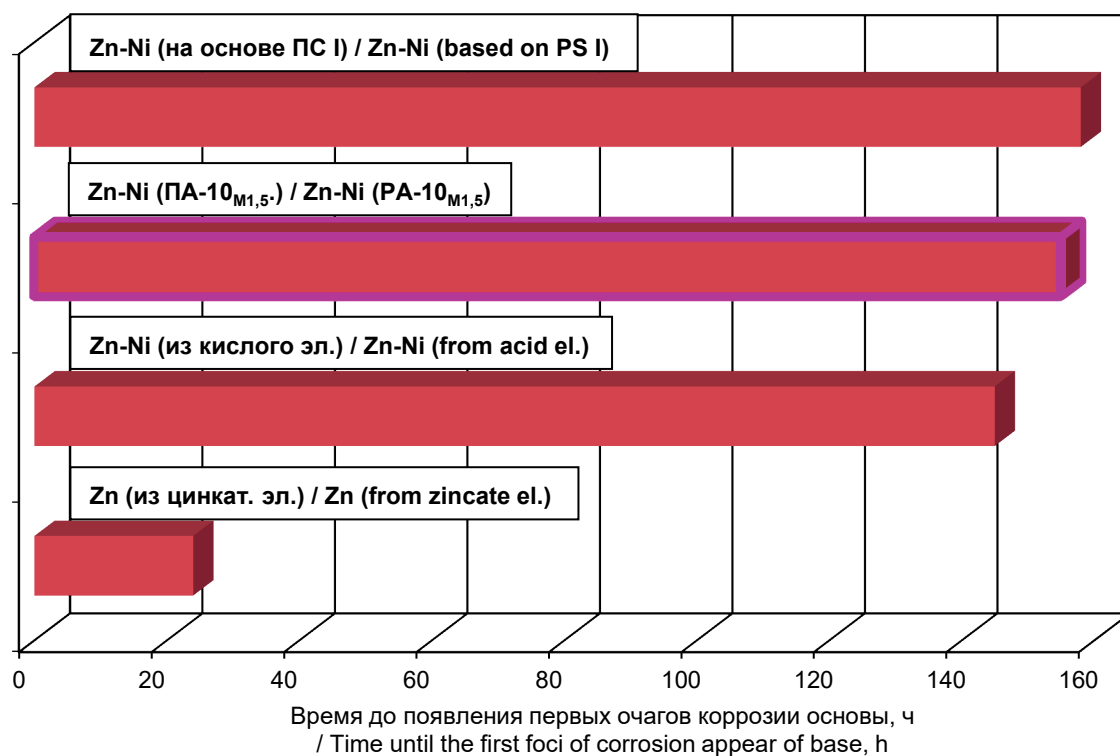


Рис. 9. Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана (красная коррозия)

Fig. 9. Results of corrosion tests in a salt spray chamber (red corrosion)

При таком характере зависимости катодного выхода по току от плотности тока, как известно, происходит улучшение равномерности распределения покрытия по толщине на сложнопрофилированной основе.

Сравнение токов коррозии (табл. 7) Zn покрытия и покрытий сплавом $Zn-Ni$, осажденных из различных электролитов, показывает, что легирование цинка никелем позволяет снизить скорость коррозии покрытия в два раза, токи коррозии равны 38,1 (Zn покрытие) и 14,3 мкА/см² ($Zn-Ni$ покрытие из электролита на основе ПА-10М_{1,5}) соответственно.

Значение скорости коррозии покрытия, полученного из разработанного раствора, несколько меньше скорости коррозии покрытия, осажденного из кислого раствора для осаждения сплава цинк-никель, и практически идентично значению скорости коррозии покрытия из электролита на основе ПС I.

Результаты коррозионных испытаний Zn покрытия и покрытий сплавом $Zn-Ni$, осажденных из различных электролитов, в камере соляного тумана показали, что коррозионная стойкость (к.с.) (рис. 8) и защитная способность (з.с.) (рис. 9) полученного цинк-никелевого покрытия значительно превосходит к.с. и з.с. цинковых, несколько превосходит показатели покрытия, полученного из кислого электролита для осаждения сплава цинк-никель, практически с показателями покрытия из электролита на основе ПС I.

С учетом полученных результатов, разработанный раствор может быть использован для получения защитных покрытий сплавом цинк-никель на стали в диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 5,0 А/дм².

Выводы

1. В результате выполненной работы был разработан щелочной электролит для электроосаждения защитных покрытий сплавом цинк-никель, содержащий (г/л): Zn^{2+} – 9; Ni^{2+} – 3,5; $NaOH$ – 112,5; ПА-10М_{1,5} – 31,3, позволяющий осаждать на стальную поверхность покрытия, содержащие 12...14 %_{масс.} никеля, при катодной плотности тока 0,5...5 А/дм².

2. С целью увеличения молекулярной массы комплексообразующего компонента электролита предложена методика модифи-

кации полиамина ПА-10 путем проведения реакции поликонденсации с соединением оксианового ряда.

3. Подобрано оптимальное соотношение мономеров ([ПА-10]:[М-10]) для синтеза комплексообразующего компонента электролита ПА-10М_{1,5}, равное 1,5:1.

4. Установлено, что покрытия сплавом $Zn-Ni$, полученные из разработанного раствора, по защитной способности и коррозионной стойкости существенно превосходят цинковые и сопоставимы с цинк-никелевыми покрытиями, полученными из кислого электролита для электроосаждения сплава цинк-никель и ранее разработанного электролита на основе ПС I.

Литература

1. Баптишта Э., Прайкшат П., Рёш М., Серов А.Н. Защитные покрытия сплавом цинк-никель // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – № 1. – С. 29-31.
2. Brenner A. // Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice. – 1963. – V. II. – P. 267-407.
3. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. Anomalous codeposition of Iron group metals. Mathematical model // Journal of the Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146, № 8. – P. 2892- 2900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apusc.2012.04.043>
4. Харламов В.И., Вакка А.В., Азарченко Т.Л., Ваграмян Т.А. К вопросу об аномальном осаждении сплава цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 8. – С. 1062-1065.
5. Шестаков М.А., Жихарева И.Г., Щипанов В.П. Прогнозирование условий образования интерметаллидов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, № 12. – С. 62-66.
6. Краус Ральф. Кислый или щелочной цинк-никель? Системное сравнение // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21, № 4. – С. 24-29.
7. Anwar S., Khan F., Zhang Y., Caines S. Optimization of zinc-nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2019. – V. 97, № 9. – P. 2426-2439. <https://doi.org/10.1002/cjce.23521>
8. Conde A., Arenas M.A., de Damborenea J.J., Electrodeposition of Zn-Ni coatings

as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel // Corrosion science. – 2011. – V. 53, № 4. – P. 1489-1497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021>

9. Fedi B., Gigandet M.P., Hihn J.Y., Mierzejewski S. Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic. // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 215. – P. 652-666. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.141>

10. Maizelis A., Bairachny B. Voltammetric Analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V.9, № 5. – P. 1-7. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05010](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05010)

11. Blejan D., Muresan L.M. Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes // Materials and Corrosion. – 2013. – V. 64, № 5. – P. 433-438. <https://doi.org/10.1002/maco.201206522>

12. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D., Anomalous codeposition of Iron group metals. Experimental Results // Journal of the Electrochemical Society. – 1999. – V. 146, № 8. – P. 2886-2891. <https://doi.org/10.1149/1.1392024>

13. Гусев М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоконцентрированных кислых электролитов: дис. канд. хим. наук. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. – 56 с.

14. Адудин И.А., Солопчук М.С., Григорян Н.С., Серов А.Н., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Обезвреживание сточных вод ванны улавливания процесса электроосаждения сплава цинк-никель // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т. 28, № 3. – С. 57-62. https://doi.10.47188/0869-5326_2020_28_3_57

15. ГОСТ 9.305-84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.

16. Шалдаев В.С., Малофеева А.Н., Давыдов А.Д. Определение скорости коррозии молибдена, рения и их сплавов в растворе хлорида натрия методом тафелевской экстраполяции // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1106-1110.

17. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // Corrosion Science. – 2005. – V. 47. – P. 3202-3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>

18. Adudin I.A., Grigoryan N.S., Serov A.N., Vagramyan T.A., Orlova K.A., Shelukhin M.A. and Aleshina V.Kh. A study of zinc-nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021 – V. 10, № 2. – P. 580-591. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-6>

19. Окулов В.В., под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. Цинкование. Техника и технология // Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». – М.: Глобус, 2008. – С. 84-89.

References

1. Baptista, E., Praiksha, P., Rösch, M., & Serov, A. N. (2012). Protective coatings with zinc-nickel alloy. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 1, 29-31. (in Russ.)

2. Brenner A. (1963). Electrodeposition of Alloys. *Principle and Practice*, II, 267-407.

3. N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. (1999). Anomalous codeposition of Iron group metals. Mathematical model. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(8), 2892-2900.

4. Kharlamov, V. I., Vakka, A. V., Azarchenko, T. L. & Vagramyan, T. A. (1991). On the issue of anomalous deposition of zinc-nickel alloy from sulfate-chloride electrolytes. *Elektrokhimiya*, 27(8), 1062-1065.

5. Shestakov, M. A., Zhikhareva, I. G. & Shchipanov, V. P. (2006). Prediction of conditions for the formation of intermetallics. *Khimiya i khimicheskie tekhnologii*, 49(12), 62-66. (in Russ.)

6. Kraus Ralph (2013). Acid or alkaline zinc-nickel? A systematic comparison. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 4, 24-29. (in Russ.)

7. Anwar, S., Khan, F., Zhang, Y. & Caines, S. (2019). Optimization of zinc-nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(9), 2426-2439. <https://doi.org/10.1002/cjce.23521> (in Russ.)

8. Conde, A., Arenas, M. A. & de Damborenea, J. J. (2011). Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corrosion Sci-*

ence, 53, 1489-1497.

9. Fedi, B., Gigandet, M. P., Hihn, J. Y. & Mierzejewski S. (2016). Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic. *Electrochimica Acta*, 215, 652-666. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.141>

10. Maizelis, A., Bairachny, B. (2017). Voltammetric Analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(5), 1-7. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05010](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05010)

11. Blejan, D., Muresan, L. M. (2013). Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes. *Materials and Corrosion*, 64(5), 433-438. <https://doi.org/10.1002/maco.201206522>

12. Zech, N., Podlaha, E. J. & Landolt, D. (1999). Anomalous codeposition of Iron group metals. Experimental Results. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(8), 2886-2891. <https://doi.org/10.1149/1.1392024>

13. Gusev, M. S. (2008). *Kinetic regularities of electrodeposition of alloys and composite electrochemical coatings based on zinc obtained from low-concentration acidic electrolytes*: Dissertation of Candidate of Chemical Sciences. Saratov: Saratov State Technical University, 56 p.

14. Adudin, I. A., Solopchuk, M. S., Grigoryan, N. S., Serov, A. N., Asnis, N. A. & Vagramyan, T. A. (2022) Decontamination of waste water in adrag-out recovery bath of zinc-nickel alloy electrodeposition. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 28(3), 57-62. https://doi.org/10.47188/0869-5326_2020_28_3_57 (in Russ.)

15. GOST 9.305-89. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Operations of technological processes for obtaining coatings. (in Russ.)

16. Shaldaev, V. S., Malofeeva, A. N. & Davydov, A. D. (2014). Determination of the corrosion rate of molybdenum, rhenium, and their alloys in sodium chloride solution using Tafel extrapolation. *Elektrokhimiya*, 50(10), 1106-1110. (in Russ.)

17. McCafferty, E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, 47, 3202-3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046> (in Russ.)

18. Adudin, I. A., Grigoryan, N. S., Serov, A. N., Vagramyan, T. A., Orlova, K. A., Shelukhin, M. A. & Aleshina, V. Kh. (2021). A study of zinc-nickel alloy electrodeposition from an alkaline electrolyte. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 10(2), 580-591. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-6>

19. Okulov, V. V., Kudryavtsev, V. N. (2008). Zinc Plating. Techniques and Technology. Supplement to the journal «*Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*», Moscow: Globus, 84-89. (in Russ.)

Информация об авторах

Шелухин Михаил Александрович, аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Хохряков Андрей Русланович, студент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Подшибнев Михаил Александрович, аспирант, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Аснис Наум Аронович, к.т.н., в.н.с, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., заведующий кафедрой, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Mikhail A. Shelukhin, postgraduate, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Andrey R. Khokhryakov, student, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Mikhail A. Podshibnev, postgraduate, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Nelya S. Grigoryan, Cand. Sci. in Chemistry, professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Naum A. Asnis, Cand. Technical Sciences, Leading Researcher, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Aleksey A. Abrashov, Cand. Technical Sciences, associate professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Tigran A. Vagramyan, Doctor of Technical Sciences, Head of department, MUCTR, Moscow, Russian Federation