

**Національний університет «Чернігівський колегіум»
імені Т. Г. Шевченка**

Природничо-математичний факультет
Кафедра хімії, технологій та фармації

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь бакалавра

на тему

**ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ЦИНКУВАННЯ
СТАЛІ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ ЗАДАНОЇ ТОВЩИНИ**

Виконав:

студент 4 курсу 42 групи
спеціальності 102 Хімія

Полуботько Роман Сергійович

Керівник:

доктор технічних наук, професор
Курмакова Ірина Миколаївна

Чернігів – 2026

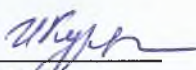
Роботу подано до розгляду « 08 » 06 2026 року

Студент


(підпис)

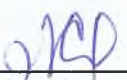
Полуботько Р.С.
(прізвище та ініціали)

Керівник


(підпис)

Курмакова І. М.
(прізвище та ініціали)

Рецензент

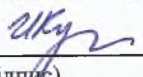

(підпис)

Мехед О.Б.
(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційну роботу розглянуто на засіданні кафедри хімії, технологій та фармації. Протокол № 13 від « 08 » 06 2026 року.

Студент допускається до захисту даної роботи в екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри


(підпис)

Курмакова І. М.
(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

В бакалаврській роботі проведено експериментальне дослідження процесу нанесення цинкового покриття заданої товщини з лужного електроліту та здійснена оптимізація технологічного режиму.

Експериментальним шляхом визначено час нанесення цинкового гальванічного покриття з лужного електроліту для одержання цільового покриття заданої товщини при заданій температурі для різних значень густини струму в межах $1 \dots 4 \text{ А/дм}^2$.

Враховуючи вихід за струмом встановлено, що оптимальним для температур $15 \dots 17 \text{ }^\circ\text{C}$ є густина струму 1 А/дм^2 ; для $18 \dots 21 \text{ }^\circ\text{C}$ - 2 А/дм^2 .

Основні положення та результати роботи були представлені на XII міжнародній заочній науково-практичній конференції молодих вчених «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії та фармації» (м. Ніжин, 15 квітня 2026 р.).

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. Електрохімічне цинкування як метод захисту сталевих виробів від корозії	7
1.1. Захист конструкційних металів шляхом нанесення металевих покриттів.....	7
1.2. Електроліти для цинкування.....	11
1.3. Механізм розряду цинкатних комплексів при електрохімічному нанесенні покриттів.....	25
РОЗДІЛ 2. Сучасні методи модифікації та оптимізації процесу електрохімічного нанесення цинкових покриттів	27
2.1. Використання органічних добавок та ПАВ.....	27
2.2. Використання імпульсного струму.....	31
2.3. Одержання модифікованих покриттів при сумісному осадженні декількох металів.....	34
РОЗДІЛ 3. Об'єкти і методи дослідження	45
РОЗДІЛ 4. Експериментальне визначення параметрів технологічного режиму для одержання цинкового покриття заданої товщини.....	40
ВИСНОВКИ	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	59
ДОДАТКИ	63

Вступ

Металеві гальванічні покриття широко використовують для захисту заліза та сталей, які є найпоширенішими конструкційними металами. Зокрема цинкові покриття застосовуються для захисту від корозії деталей машин, кріпильних деталей, сталевих листів, дроту, деталей широкого вжитку та ін. [1]. Вони характеризуються надійністю, в тому числі при експлуатації у приміщеннях з помірною вологістю, в атмосфері забрудненої сульфур(IV) оксидом, продуктами згоряння. Крім того, цинкові покриття застосовуються для захисту від корозії водопровідних труб, поживних резервуарів, предметів домашнього вжитку, що стикаються з прісною водою при температурі не вище 60-70 °С, а також для захисту виробів з чорного металу від бензину і масла та ін. За площею покриттів, що наносяться на різні поверхні, цинкування складає близько 58,8 %, що пояснюється їх хімічною стійкістю, відносно низькою вартістю, високою чистотою осадженого покриття та хорошими механічними властивостями [1].

Електролітичне цинкування проводиться зазвичай у кислих та лужно-ціаністих електролітах, як правило з додаванням спеціальних добавок. Найбільш поширеними є лужні електроліти, але їх використання потребує оптимізації параметрів для конкретних технологічних задач.

Мета роботи – оптимізувати параметри процесу нанесення цинкового покриття заданої товщини з лужного електроліту та здійснити його економічне обґрунтування.

Завдання роботи:

1. Провести аналіз наукових джерел, в яких представлені результати дослідження процесу цинкування.
2. Дослідити вплив температури та визначити час нанесення покриття заданої товщини.
3. Провести регресійний та кореляційний аналіз одержаних результатів.

4. Дослідити процес нанесення цинкового покриття при різних значеннях густини струму.

5. Обчислити економічні показники процесу цинкування.

Об'єкт дослідження – процес гальванічного нанесення цинкових покриттів заданої товщини на сталеві вироби.

Предмет дослідження – параметри процесу гальванічного нанесення цинкових покриттів на сталеві вироби.

Методи дослідження: аналіз наукових літературних джерел щодо процесу нанесення цинкових покриттів, крапельний метод визначення товщини покриттів, експериментальне моделювання технологічного процесу, статистична обробка результатів.

Практична значимість – обґрунтовані оптимальні умови одержання цинкового покриття зазначеної товщини з лужного електроліту.

Апробація отриманих результатів. Основні положення та результати роботи були представлені на XII міжнародній заочній науково-практичній конференції молодих вчених «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії та фармації» (м. Ніжин, 15 квітня 2026 р.). За результатами бакалаврської кваліфікаційної роботи опубліковано тези [2].

РОЗДІЛ 1

Електрохімічне цинкування як метод захисту сталевих виробів від корозії

1.1. Захист конструкційних металів шляхом нанесення металевих покриттів

Для захисту конструкційних матеріалів, зокрема заліза та сталей, широко використовують металеві покриття.

За механізмом захисної дії металеві покриття поділяють на катодні й анодні [1]. Якщо покриття має більш позитивний потенціал, ніж метал який захищають, його називають катодним (рис. 1.1-а). При порушенні суцільності такого покриття на поверхні металу, який захищають, відбуватиметься анодна реакція, і швидкість корозії різко зростатиме. Якщо покриття має більш негативний потенціал щодо металу основи, його називають анодним (рис. 1.1-б). Таке покриття (наприклад, цинкове покриття на сталі) буде захищати метал не тільки механічно, а й електрохімічно, оскільки на поверхні металу під покриттям, навіть при порушенні суцільності останнього, буде відбуватися катодна реакція відновлення деполаризатора.

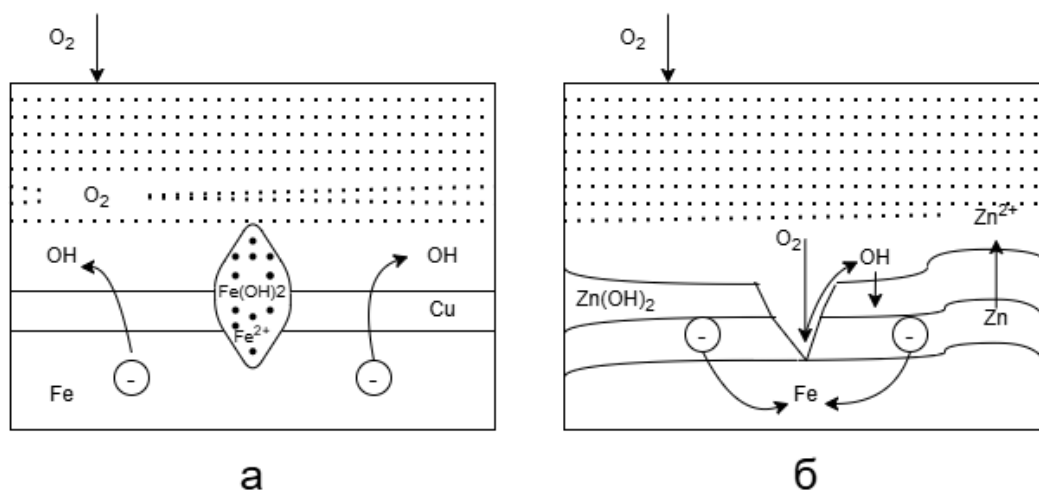


Рис.1.1. Схема механізму захисної дії катодних (а) та анодних (б) покриттів [1].

Таким чином, катодне покриття повинно бути суцільним і непроникним для агресивного середовища. До поруватості анодного покриття ставляться менш високі вимоги, але його товщина повинна відповідати умовам експлуатації і забезпечувати захист протягом певного часу.

Електролітичне цинкування є найбільш поширеним процесом в гальваностегії, яку застосовують в тому числі для захисту заліза та сталей від корозії. Захист забезпечується тим, що стандартний потенціал цинку значно від'ємніший ($E^0 = -0,76 \text{ В}$), ніж стандартний потенціал заліза ($E^0 = -0,44 \text{ В}$), завдяки чому цинкові покриття, нанесені на залізо або чавун, є анодними відносно основи та забезпечують її електрохімічний захист. Під дією корозійного середовища насамперед відбувається розчинення цинку [3].

Цинк – метал світлосірого кольору з блакитним відтінком, має середню твердість, яка значною мірою залежить від способу його одержання. Температура плавлення цинку становить $419,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Слід зазначити, що нарівні з електролітичним застосовується гарячий спосіб нанесення цинкових покриттів. У хімічних сполуках цинк виявляє ступінь окиснення +2, його сполуки мають амфотерні властивості, тож реагують як з кислотами, так і з лугами [3].

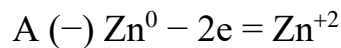
Анодний характер цинкового покриття зумовлює захист основного металу від корозії навіть при малих товщинах шару цинку і наявності в покритті пор, подряпин, тріщин та ін. Анодний характер захисної дії цинкового покриття зберігається до температури $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

На повітрі цинк тьмяніє, вкривається білявим нальотом гідроксидів та карбонатів. Це не тільки не знижує захисні властивості покриття, а навпаки – запобігає його подальшому руйнуванню. Найменша швидкість корозії цинку спостерігається в інтервалі рН 7,0...12,5. Присутність в атмосфері сполук сульфуру (SO_2 , H_2S) прискорює корозію цинку. Значною мірою хімічна стійкість цинкових покриттів знижується в присутності органічних продуктів – хлорованих вуглеводнів, оліф, синтетичних смол. Особливо швидко цинк

кородує, якщо в повітрі чи воді знаходяться хлорид-йони іони. Тому для умов морського клімату цинкові покриття не рекомендують.

Слід враховувати, що температура може впливати і на імовірність контактної корозії металів при їх експлуатації в агресивному середовищі. Так, у холодній водопровідній воді цинкове покриття є анодом відносно вуглецевої сталі, а в гарячій воді потенціал цинку зростає і у короткозамкненій парі «сталь – цинк» останній вже стає катодом, що приводить до підвищення швидкості корозії основи [1].

Механізм захисту полягає в утворенні гальванічного елементу. Первинний процес на аноді в цих елементах не відрізняється від процесу в звичайному гальванічному елементі, т.т. відбувається окиснення металу з меншим значенням електродного потенціалу і його руйнування – корозія [4]. Наприклад, якщо є оцинковане залізо, то у разі механічного порушення цілісності покриття починає кородувати цинк (анодне покриття) як метал з меншим значенням E^0 :



На катоді (залізо) відбувається відновлення сполуки або йонів з електроліту. Це може бути кисень повітря або розчинений у воді кисень, йони гідрогену кислот або води. Тобто, найпоширенішими окисниками є кисень і йон гідрогену.

Для згаданого прикладу катодні процеси можуть бути [4]:

а) $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ – у нейтральному вологому середовищі, яке містить повітря або кисень;

б) $O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ – у кислому середовищі, яке містить повітря;

в) $H^+ + 2e \rightarrow H_2$ – у кислому середовищі без кисню або кислому повітря без кисню;

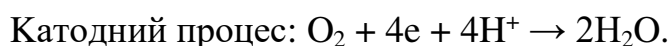
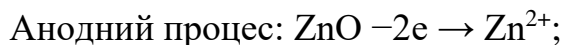
г) $H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ – у нейтральному середовищі без кисню або повітря.

Загальна схема корозійного гальванічного елемента (корозійної пари):



Наприклад, $\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+ \mid \text{Fe}$ – схема корозійної пари для оцинкованого заліза у кислому середовищі, яке містить повітря [5, 6].

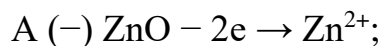
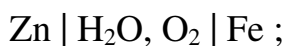
Рівняння первинних електродних процесів у цьому випадку будуть такими:



Тобто, кородує (руйнується) цинкове покриття. Під час перебігу вторинного процесу йони цинку утворюють сіль з кислотними залишками.

Якщо корозія відбувається на повітрі, середовище є оксигеновмісним нейтральним. Згідно значень стандартних електродних потенціалів, залізо в парі з цинком буде катодом (руйнуватись не буде), а в парі зі оловом – анодом (кородуватиме, або руйнуватиметься) [7 - 9].

Схеми відповідних корозійних пар і анодних процесів [9]:



Металева поверхня з певним характерним для конкретного виду попередньої обробки рельєфом має велику кількість дефектів у вигляді подряпин, тріщин, надрізів, зсувів тощо. Біля таких місць зазвичай і починається розвинення корозійних процесів та руйнування. Речовини, що ініціюють корозію, накопичуються у поглибленнях та впадинах нерівностей поверхні. Розповсюдження цих речовин вглиб металу супроводжується руйнуванням гребінців шорсткості та виникненням нових впадин та виступів. У такий спосіб утворюються нові осередки корозії – процесу взаємодії металу з навколишнім середовищем, що спричиняє зміни в його структурі та може негативно вплинути на роботу окремих компонентів або цілої системи. Завдяки сучасним технологіям захисту металу від корозії можна значно збільшити тривалість експлуатації металевих конструкцій та обладнання [10, 11].

Цинк утворює захисний шар, що поєднує бар'єрний та електрохімічний захист – при пошкодженні цинк кородує замість сталі.

Нанесення цинкового покриття електрохімічним методом має широке поширення в промисловості для захисту сталевих виробів від корозії. Електролітичне цинкове покриття відрізняється значно меншою крихкістю, більшою пластичністю та гарним зчепленням з основним металом, ніж покриття цинком, що наносяться іншими способами. Електрохімічний спосіб дозволяє точно регулювати кількість цинку, яка наноситься на поверхню та отримувати на виробках нескладної конфігурації рівномірні покриття. Висока ступінь чистоти нанесеного металу, хімічна та механічна стійкість цинкового покриття електролізом робить цей процес практично незамінним і детальне його дослідження є актуальним.

1.2. Електроліти для цинкування

Основними компонентами лужних електролітів є цинк оксид або цинк гідроксид та натрій гідроксид, при взаємодії яких у розчині утворюються гідроксокомплекси, зокрема комплексний аніон $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($K_n = 10^{-14}$) [3].

Перед стадією розряду відбувається дисоціація гідроксокомплексів з від'єднанням однієї чи двох гідроксильних груп. Катодний процес супроводжується перебігом побічної реакції – виділення водню.



Катодний вихід за струмом в цих електролітах знаходиться у межах 85...90 %. Катодні реакції в лужному електроліті:

Співвідношення концентрацій $\text{NaOH} : \text{ZnO}$ в лужних електролітах складає 10 : 1 [10, 11].

Зниження концентрації натрій гідроксиду негативно впливає на стабільності розчину, зокрема стає можливим випадання осаду $\text{Zn}(\text{OH})_2$. При занадто великих концентраціях NaOH знижуються катодні виходи за

струмом, погіршується якість покрить, зростає швидкість хімічного розчинення цинкових анодів.

Особливістю лужних електролітів є те, що одержати з них якісні покриття без спеціальних добавок неможливо, оскільки осади цинку мають губчасту структуру. Для усунення цього явища рекомендується додавати до електроліту невелику кількість (від 0,005 до 0,5 г/дм³) сполук олова, свинцю, ртуті, арсену або сурми. Але, такі розчини мають низькі технологічні характеристики та продуктивність.

Поширенню використання лужних електролітів сприяла розробка композицій органічних добавок, які не тільки усувають губчастість покрить, а й забезпечують їх дрібнокристалічність, рівномірність по товщині, надають покриттям блиск [12, 13]. Механізм дії добавок – адсорбційний. Органічні ПАР адсорбуються на поверхні катода і змінюють умови перебігання стадій розряду та електрокристалізації, завдяки чому і досягається висока якість покрить [3].

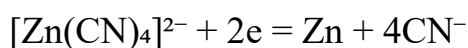
Цинкові покриття відносять до захисних покриттів і широко використовують для захисту чорних металів від корозії. Цинк, маючи в більшості корозійних середовищ потенціал негативніший, ніж залізо, забезпечує окрім механічного також і ефективний електрохімічний захист від корозії. Товщину цинкового покриття на виробах вибирають залежно від умов експлуатації в межах 6...40 мкм (ГОСТ 9.303-84). Цинкові покриття у вологому середовищі зазнають корозії, через це для підвищення їх захисних властивостей оцинковані деталі пасивують у хроматних розчинах чи фосфатують.

Розрізняють два основних типи електролітів, які використовуються для електрохімічного цинкування [9, 10] прості кислі електроліти (наприклад, сульфатний, хлоридний чи фторборатний) і комплексні, до яких належать ціаністи, цинкатні, аміакатні, пірофосфатні та ін.

У кислих електролітах цинк перебуває у вигляді двовалентних катіонів і розряджається на катоді з невеликою поляризацією; осади цинку

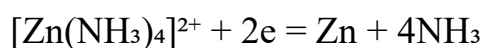
мають крупнозернисту структуру. Добавки органічних речовин (декстрин, столярний клей та ін.) сприяють підвищенню катодної поляризації і утворенню більш дрібнокристалічних світлих осадів. Кислі електроліти стійкі у роботі і дозволяють використовувати високі густини струму, особливо при перемішуванні. Недолік цих електролітів – низька розсіювальна здатність, що призводить до нерівномірної товщини осадів на катоді.

У комплексних електролітах цинк перебуває у вигляді складних катіонів або аніонів, розряд яких супроводжується значною катодною поляризацією внаслідок їх високої стійкості [9]. З ціаністих електролітів метал виділяється внаслідок безпосереднього відновлення адсорбованого на катоді комплексного іона:



Такі електроліти мають високу розсіювальну здатність та дозволяють одержувати дрібнозернисту структуру катодних осадів. До недоліків ціаністих електролітів відносять їх токсичність, нестійкість складу в часі та низьку гранично допустиму робочу густину струму.

Аміакатні електроліти цинкування можуть замінювати ціаністі [9]. Ці електроліти стійкі в роботі, мають достатньо добру розсіювальну здатність. В аміакатних електролітах цинк перебуває у вигляді комплексних катіонів типу $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$, склад яких залежить від pH розчину. При pH 8 на катоді виділяється цинк:



У промисловості широко застосовують цинкатні електроліти, які досліджуються в роботах [14-25]. Основними компонентами цинкатних електролітів є цинкатний комплекс та калій або натрій гідроксид. Залежно від співвідношення концентрації солі цинку і вільного гідроксиду в розчині переважають ті чи інші види іонів: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$. Покриття, осажені з цинкатних електролітів мають переважно губчасту структуру. Тому для одержання гладеньких, компактних цинкових покриттів

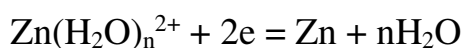
на практиці застосовують цинкатні електроліти з блискоутворювачами. Це можуть бути органічні добавки, наприклад аміносполуки, або неорганічні, наприклад сполуки олова та ін. Цинкатні електроліти використовують при кімнатній температурі. Вони мають високу розсіювальну здатність і в багатьох випадках використовуються як альтернатива ціаністих [15, 16].

Залежно від того, в якому стані цинк знаходиться в розчині, електроліти цинкування поділяють на прості (або кислі) та комплексні.

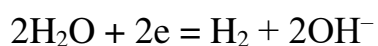
В кислих електролітах цинк знаходиться у вигляді простих гідратованих іонів. Серед кислих електролітів практичне значення мають сульфатні, хлоридні та борфторидні. При цьому, назва електроліту збігається з назвою основного компонента – солі цинку.

В комплексних електролітах цинк зв'язаний в комплексні катіони або аніони. Найбільш важливими серед комплексних електролітів є ціанідні, лужні (цинкатні), аміакатні та пірофосфатні розчини.

Основною катодною реакцією в кислих електролітах цинкування є розряд простих гідратованих іонів цинку:



Паралельно з основною реакцією перебігає побічна реакція – виділення водню:



Незважаючи на досить електронегативний потенціал цинку, катодний вихід за струмом у кислих електролітах високий і досягає значень 95...98 %. Це пояснюється значною перенапругою виділення водню на цинку. За величиною перенапруги, з якою цинк виділяється з простих гідратованих іонів, цинк належить до другої групи [3]. Перенапруга виділення металів другої групи не перевищує 150–200 мВ, тому цинкові осади з кислих електролітів мають крупнокристалічну структуру. Для її покращення до складу кислих електролітів додають поверхнево-активні речовини (ПАР). У деяких випадках ПАР також дещо покращують рівномірність покриттів по товщині. Але кислі електроліти як правило мають низьку розсіювальну

здатність, і тому не використовуються для цинкування деталей складної конфігурації.

Для кислих електролітів цинкування (табл. 1.1) суттєве значення має величина рН, яка повинна знаходитися в межах від 3,5 до 5,5.

Таблиця 1.1

Кислі електроліти цинкування і режими осадження покрить [3]

Компоненти розчинів і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³			
	1	2	3	4
ZnSO ₄ × 7H ₂ O	200–250	250–400	-	-
ZnCl ₂	-	-	60–120	-
Zn(BF ₄) ₂	-	-	-	250–300
Na ₂ SO ₄	50–100	-	-	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	20–30	-	-	-
H ₂ SO ₄	-	80–100	-	-
H ₃ BO ₃	-	-	15–30	15–30
KCl	-	-	180–230	-
NH ₄ BF ₄	-	-	-	25–30
Декстрин	8–10	-	-	-
Лимеда НЦ-10	-	-	30–70	-
Лимеда НЦ-20	-	-	2,5–5	-
Тіосечовина	-	-	-	4–5
Препарат ОС-20	-	-	-	1,5–2
рН	3,6–4,4	-	4,5–6	3–4,5
Температура, °С	15–30	15–30	15–40	15–30
Густина струму, А/дм ²	1–4	15–40	0,5–5,0	2–5
Вихід за струмом, %	96–98	92–95	96–98	96–98

При значенні рН>5,5 якість покрить погіршується внаслідок утворення в прикатодній зоні гідроксидів цинку та включення їх до

катодного осаду. При значенні $\text{pH} < 3,5$ знижується катодний вихід за струмом, тому що зростає доля водню, що утворюється при відновленні протонів і виділяється паралельно з цинком. Це зумовлює збільшення поруватості покриття, і призводить до наводнювання основного металу. Анодний вихід за струмом зростає й перевищує 100 %, внаслідок хімічного розчинення цинкових анодів при низьких значеннях pH . Для забезпечення кислого середовища до складу електроліту входять буферні речовини (алюміній сульфат, борна кислота, натрій оцтовокислий та ін.).

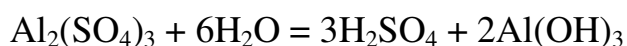
Кислі електроліти цинкування відрізняються високими робочими густинами струму. Підігрів для цих електролітів не рекомендується, тому що він призводить до зниження перенапруги виділення цинку й погіршення структури покриття. Анодний процес полягає в розчиненні цинкових анодів і проходить без ускладнень.

При експлуатації всіх кислих електролітів цинкування треба слідкувати за тим, щоб до них не потрапляли іони металів з більш позитивним потенціалом, ніж цинк, наприклад міді, заліза, олова, свинцю, сурми [3]. Присутність в електролітах цих іонів, навіть у невеликій кількості, спричиняє осадження темних губчастих покриттів через виділення металів домішок на граничному струмі. Забруднення цинкового покриття домішками більш електропозитивних металів знижує їх корозійну стійкість. Не допускається потрапляння в електроліт нітрат аніонів, які викликають почорніння покриття. Шкідливі домішки видаляють при низьких густинах струму ($0,1\text{--}0,3\text{ А/дм}^2$). Органічні забруднювачі видаляють із розчину за допомогою активованого вугілля.

Розглянемо окремі види електролітів.

Сульфатний електроліт. Його основним компонентом є цинк сульфат, при дисоціації якого в розчині утворюються прості гідратовані іони цинку. Оптимальна концентрація ZnSO_4 в сульфатному електроліті становить $200\text{--}250\text{ г/дм}^3$ [3]. Іноді застосовують більш концентровані розчини, але осад цинку з таких електролітів мають крупнокристалічну структуру і підвищену

поруватість. Хоча розчин цинк сульфату непогано проводить електричний струм, до електроліту для підвищення електропровідності додають натрій сульфат в кількості від 50 до 100 г/дм³. Рекомендований інтервал показника кислотності 3,5...4,5, для його забезпечення в електроліт додають буферну добавку. Враховуючи те, що при експлуатації електроліту рН може зростати, як буферна добавка найкраще зарекомендував себе алюміній сульфат в кількості 20...50 г/дм³. Якщо рН електроліту перевищує значення 4...4,5, відбувається гідроліз алюміній сульфату. Сульфатна кислота, яка утворюється при гідролізі за рівнянням:



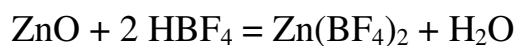
підкислює електроліт і значення рН повертається до оптимального. Другий продукт гідролізу – алюміній гідроксид знаходиться у колоїдній формі й підвищує перенапругу катодної реакції. Це сприяє покращенню структури покриття. Крім основних компонентів, до сульфатного електроліту входять ПАР, які забезпечують осадження дрібнокристалічних, а за необхідністю і блискучих покриттів [3]. Оскільки при потенціалах виділення цинку його поверхня заряджена негативно, то застосовують головним чином ПАР катіонного або молекулярного типу. Підігрів електроліту призводить до десорбції ПАР, тому вони ефективні лише при кімнатних температурах. При цинкуванні сталеві стрічки чи дроту застосовують електроліти, до складу яких входять цинк сульфат й сульфатна кислота. В цьому випадку використовують нерозчинні аноди, оскільки цинк швидко розчиняється в кислому середовищі. Такий електроліт треба часто коригувати за вмістом цинку, його вводять у вигляді цинк оксиду чи цинк карбонату.

Хлоридний електроліт має багато спільного з сульфатним [3]. Основні його компоненти: цинк хлорид, натрій або калій хлорид (добавка для збільшення електропровідності), борна кислота (добавка для створення буферної системи і забезпечення рН) та ПАР.

Й сульфатні, й хлоридні електроліти забезпечують високу швидкість осадження цинку. Вони також мають вдвічі більшу електропровідність

внаслідок значної кількості хлорид йонів у їх складі, а тому відрізняються від сульфатних кращою розсіювальною здатністю. Якісні покриття осаджуються з слабкокислих розчинів ($\text{pH} = 4,5 \dots 6,0$). Поверхнево активні речовини сприяють покращенню структури покриттів, а в присутності деяких ПАР (Лімеда НЦ–10, Лімеда НЦ–20 та ін.) осаджуються покриття з високим ступенем блиску. Але широкого промислового використання ці електроліти не знайшли. Це пояснюється значною корозійною активністю хлорид йонів, які спричиняють корозію цинкових анодів, устаткування, а при недостатній промивці – і самих цинкових покриттів [3].

Борфторидний електроліт. Основним компонентом електроліту є цинк борфторид, який утворюється при взаємодії цинк оксиду з борфторидною кислотою за рівнянням:



Для підвищення електропровідності до електроліту додають NH_4BF_4 . Оптимальний інтервал pH підтримують за допомогою борної кислоти, дрібнокристалічність структури досягається введенням органічних добавок. Катодні виходи за струмом близькі до 100 %. Борфторидний електроліт є більш продуктивним, ніж сульфатний, але він дорожчий і містить агресивні та екологічно небезпечні сполуки флюору.

Комплексні електроліти цинкування. Комплексні електроліти (табл. 1.2), особливо ціанідні, лужні, пірофосфатні та полілігандні, характеризуються дрібнокристалічною структурою покриттів та високою розсіювальною здатністю й рекомендуються для цинкування деталей складного профілю. Проте комплексні електроліти поступаються простим за продуктивністю, оскільки осадження цинку з них відбувається при нижчих густинах струму та виходах за струмом, ніж в простих електролітах.

Ціанідні електроліти. Завдяки високим технологічним показникам та якості покриттів ціанідні електроліти, незважаючи на їх високу токсичність, продовжують використовуватись в промисловості [3, 9, 10, 11].

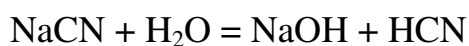
Таблиця 1.2

Комплексні електроліти цинкування і режими осадження покриттів

Компоненти розчинів і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³				
	1	2	3	4	5
ZnSO ₄ ×7H ₂ O	-	-	-	80–100	60–70
ZnO	10–18	18–20	10–17	-	-
H ₃ BO ₃	-	-	-	20–25	-
K ₄ P ₂ O ₇	-	-	-	-	300–330
(NH ₄) ₂ HPO ₄	-	-	-	-	45–55
NaOH	50–70	-	90–120	-	-
NaCN	20–30	-	-	-	-
Na ₂ S	0,5–2		-	-	-
KOH	-	75–100	-	-	-
KCN	-	60–80	-	-	-
K ₂ S	-	0,7–7,0	-	-	-
Гліцерин	-	0,5–5,0	-	-	-
K ₂ TiO ₃	-	0,5–1,0	-	-	-
NH ₄ Cl		-	-	180–200	-
ДХТІ 102А або 104А	-	-	-	80–100	-
ДХТІ 102Б або 104Б	-	-	-	3–5	-
ЛВ-8490 або Карат	-	-	4–6	-	-
Сульфанілова кислота	-	-	-	-	0,1–0,5
РН				4,8–5,8	8,5–9,0
Температура, °С	15–30	15–30	15–30	15–35	15–50
Густина струму, А/дм ²	0,5–2	1,5–3,0	1–6	0,5–3,0	1–4
Вихід за струмом, %	80–85	85–88	85–90	90–96	85–90

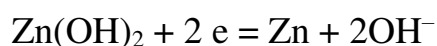
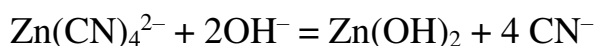
Основними компонентами цих електролітів є цинк оксид чи цинк гідроксид, натрій ціанід та натрій гідроксид. При взаємодії цинк оксиду з

натрій ціанідом утворюється комплексна сіль – $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Тож, цинк знаходиться у розчині у вигляді комплексного аніона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, константа нестійкості якого складає 10^{-19} . Знаходження цинку у вигляді міцних комплексів зумовлює значний зсув його рівноважного потенціалу в негативний бік та високу катодну перенапругу виділення цинку. Натрій гідроксид додається до електроліту для підвищення електропровідності й розширення діапазону робочих густин струму. Також луг у складі ціанідного електроліту запобігає гідролізу ціанідних солей, продуктом якого є ціанідна кислота:



Присутність натрій гідроксиду у складі електроліту зміщує рівновагу реакції гідролізу ліворуч. Саме в ціанідних електролітах цинкування натрій гідроксид забезпечує підвищення катодного виходу за струмом до 80 ...90 %, який за відсутності NaOH не перевищує 10 ... 20 %.

Вплив натрій гідроксиду на катодний вихід за струмом пояснюється його участю в механізмі виділення цинку. Зокрема, стадії розряду передуює хімічна стадія дисоціації ціанідних комплексів цинку з утворенням цинк гідроксиду, який і приймає участь в електрохімічній стадії:



Менші труднощі при розрядженні нейтральної частинки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в порівнянні з розрядом негативно зарядженого комплексного аніону $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ на негативно зарядженій поверхні катода зумовлюють зниження перенапруги катодної реакції і, як наслідок, – підвищення виходу за струмом [3].

Важливо для ціанідних електролітів співвідношення концентрацій натрій ціаніду та натрій гідроксиду, а також натрій ціаніду і цинк ціаніду. Зменшення співвідношення CN^-/OH^- сприяє підвищенню виходу цинку за струмом, але водночас знижує поляризованість. Це негативно впливає на рівномірності покриттів по товщині. При співвідношенні $\text{NaCN}/\text{Zn} < 2$ вихід

цинку за струмом достатньо високий, але розсіювальна здатність погіршується.

Найкращу рівномірність покрить по товщині можна отримати з розчинів, де співвідношення $\text{NaCN}/\text{Zn} > 3,5$, але для таких електролітів характерний вихід за струмом менше 50 %. Небажаними домішками в ціанідних електролітах, як і в кислих, є іони металів більш позитивних за цинк, хоча вони менше впливають на якість покриттів, ніж у кислих розчинах [3]. Для видалення домішок до складу електроліту вводять натрій сульфід ($0,5 \dots 2 \text{ г/дм}^3$). Він осаджує іони важких металів у вигляді важкорозчинних сульфідів. В ціанідних електролітах можливе наводнювання сталеві основи, що значно погіршує механічні властивості металу та викликає його крихкість. Це особливо небезпечно, якщо покриття осаджують на деталі з термооброблених сталей. Після цинкування їх треба зневоднювати. Для забезпечення повного видалення водню з основи при нанесенні цинкового покриття до складу електроліту додають $0,5 \dots 1,0 \text{ г/дм}^3$ калій метатитанату. Зневоднювання здійснюється термообробкою – $2 \dots 3$ години при температурі $180 \text{--} 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Лужні (цинкатні) електроліти. Лужні електроліти вважаються найбільш перспективними [3]. Вони прості за складом, не містять токсичних або дефіцитних компонентів, мають високу продуктивність та забезпечують осадження якісних покриттів. Основними компонентами лужних електролітів є цинк оксид (гідроксид) та натрій гідроксид, при взаємодії яких у розчині утворюються гідроксокомплекси цинку складу $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($K_{\text{H}} = 10^{-14}$). Перед стадією розряду відбувається дисоціація гідроксокомплексів з від'єднанням однієї чи двох груп OH^- . Катодний процес супроводжується протіканням побічної реакції – виділення водню. Катодний вихід за струмом в цих електролітах знаходиться у межах $85 \dots 90 \%$.

Катодні реакції в лужному електроліті описуються рівняннями:



Співвідношення концентрацій NaOH/ZnO в лужних електролітах складає 10 : 1. Зниження концентрації NaOH негативно впливає на стабільність розчину, зокрема стає можливим випадання осаду цинк гідроксиду. При занадто великих концентраціях NaOH знижуються катодні виходи за струмом, погіршується якість покрить, зростає швидкість хімічного розчинення цинкових анодів [3].

Аміакатні електроліти. В таких електролітах цинк знаходиться у вигляді комплексних катіонів, які відповідають формулі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Координаційне число цинку в лужному середовищі дорівнює 4, а в слабкокислому ($\text{pH} < 5$) – 2. При $\text{pH} < 5$ аміакатні комплекси руйнуються, і в розчині присутні переважно прості гідратовані іони цинку.

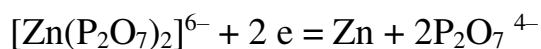
Константи нестійкості аміакатних комплексів цинку становлять $3,5 \cdot 10^{-10}$ (для $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ та $1,5 \times 10^{-5}$ для комплексів $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$). Недостатня міцність аміакатних комплексів та позитивний заряд зумовлюють значно меншу перенапругу і поляризованість при їх розряді в порівнянні з ціанідними та лужними електролітами. Тож, аміакатні електроліти займають проміжне місце між простими і комплексними (ціанідними, лужними) електролітами і рекомендуються для осадження покрить на деталі простої чи середньої за складністю конфігурації [3]. До небагатьох переваг аміакатних електролітів відноситься високий катодний вихід за струмом (90–96 %) та значно менша небезпека наводнювання сталевих деталей, ніж в інших комплексних електролітах.

До складу аміакатних електролітів входять: комплексоутворювач – Zn^{2+} (ZnO або ZnSO_4), ліганди – NH_3 (у вигляді NH_4Cl або $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), борна кислота – для стабілізації pH розчину. Оскільки осади цинку з аміакатних електролітів мають крупнокристалічну структуру, то для її покращення до складу розчину вводять поверхнево-активні речовини, наприклад, столярний клей. Аміакатні електроліти цинкування малопродуктивні, тому що працюють при низьких густинах струму. Використання цих електролітів

здійснюється при кімнатних температурах. Підвищення температури до 30–35 °С негативно впливає на якість покриттів і на стабільність розчину.

Недоліками аміакатних електролітів є їх агресивність як по відношенню до обладнання, так і по відношенню до цинкових анодів та самих покриттів. Вона зумовлена високою концентрацією хлорид іонів. Внаслідок корозії цинкових анодів, анодний вихід за струмом може бути більше 100 %. Це призводить до накопичення в розчині солей цинку та їх кристалізації на дні та стінках електролізера. Застосування аміакатних електролітів створює певні проблеми, зокрема труднощі з вилученням зі стічної води іонів важких металів (більшість з них утворює з аміаком розчинні комплексні сполуки). Аміакатні електроліти цинкування рекомендуються до використання для нанесення покриттів у ваннах барабанного типу.

Пірофосфатні електроліти. Цинк в пірофосфатних електролітах знаходиться у вигляді негативно заряджених комплексних аніонів $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, які утворюються при взаємодії цинк сульфату з натрій або калій пірофосфатом [3]. Натрієві солі мають не високу розчинність, і приготувані з їх застосуванням електроліти потребують підігріву до 40–50 °С. Перевагу має калій пірофосфат. Відновлення пірофосфатних комплексів цинку відбувається за реакцією:



і супроводжується значною поляризацією, що призводить до зниження виходу за струмом до 20 %. Для підвищення катодних виходів за струмом до складу пірофосфатних електролітів цинкування додають солі амонію.

Для цинкування використовуються електроліти як на основі простих гідратованих іонів цинку, так і комплексних іонів. До електролітів на основі простих гідратованих іонів цинку відносять сульфатні, борфторидні, хлоридні електроліти. Сульфатні кислі електроліти стабільні в роботі, не вимагають спеціальної вентиляції і підігріву. Вихід за струмом в цих електролітах становить 96...98 %. Осади мають порівняно грубокристалічну

структуру, їх розсіювальна здатність низька, тому в сульфатних електролітах покривають лише деталі простої форми. З борфторидних електролітів цинк осаджується при високих густинах струму. З них отримують задовільні покриття на чавуні. Розсіювальна здатність борфторидного електроліту низька, як у сульфатного електроліту.

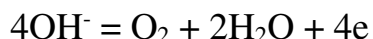
Хлоридний електроліт використовують для покриття деталей з середнім рельєфом. Розсіювальна здатність цього електроліту вище, ніж у сульфатного. Покриття в цьому електроліті отримують напівблискучими. Серед комплексних електролітів цинкування найбільш поширені ціаністі, пірофосфатні, цинкатні. В ціаністих електролітах отримують дрібнокристалічні, рівномірні за товщиною плівки осаду цинку. Їх використання потребує індивідуальної вентиляції, спеціальних заходів щодо скидання та знешкодження стічних вод, в яких промиваються деталі після покриття цинком, і особливої обережності в експлуатації. Розсіювальна здатність ціаністих електролітів висока, вона залежить від складу електроліту та режиму електролізу. Вона різко зростає з ростом концентрації вільного ціаністого натрію. З ростом концентрації цинку і підвищення температури розсіювальна здатність зменшується. Амікатні електроліти цинкування за величиною поляризації при виділенні цинку дещо перевищують кислі електроліти, але поступаються лужним і ціаністим електролітам. Тому їх рекомендують для осадження цинкових покриттів на деталі 1-ї і 2-ї груп складності [3]. Полілігандний електроліт цинкування є альтернативою ціаністому електроліту. Покриття блискуче, дрібнокристалічне. Електроліт стабільний в експлуатації, нетоксичний, але є труднощі з придбанням пірофосфату калію, який на Україні не виготовляється.

При роботі цинкатного електроліту перебігають такі реакції: На аноді йде розчинення цинку з утворенням комплексних іонів:

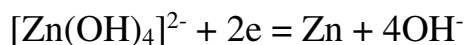


При утворенні оксидів або важкорозчинних сольових плівок метал може переходити в пасивний стан, при якому частково або цілком

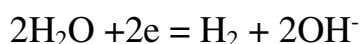
припиняється розчинення; тоді анодна реакція зводиться до виділення кисню за реакцією



На катоді йде реакція виділення цинку:



Паралельно з виділенням цинку на катоді йде незначне утворення водню за реакцією



Цинк оксид і натрій гідроксид утворюють у розчині гідроксокомплекси цинку.

1.3. Механізм розряду цинкатних комплексів при електрохімічному нанесенні покриттів

Згідно з найновішими дослідженнями [23-29], проведеними за допомогою електрохімічної кварцової мікрогравіметрії, механізм розряду та пасивації цинку суттєво залежить від локальної концентрації лугу.

Встановлено, що при високих концентраціях лугу, з електролітів насичених цинкатом, на поверхні цинкового електрода спонтанно утворюється пористий пасивний оксидний шар. Однак при зменшенні концентрації цинкату в об'ємі розчину ця пасивація не відбувається, що призводить до безперервного розчинення цинку. При надвисоких концентраціях процес переходить під повний дифузійний контроль через підвищення розчинності проміжного комплексу $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ зі зростанням лужності.

Процес електроосадження цинку включає три основні стадії:

- 1) масоперенесення в рідкій фазі (дифузія іонів до поверхні катода);
- 2) перенесення заряду (електровідновлення іонів);
- 3) електрокристалізація (зародження та ріст кристалів).

Проте механізм розряду в лужних електролітах має фундаментальну відмінність [28]. У лужних середовищах цинк існує у формі цинкат-іонів $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Після стадії рідиннофазного масоперенесення відбувається обов'язкова попередня хімічна стадія – перетворення комплексу $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ з високим координаційним числом на частинку $\text{Zn}(\text{OH})_2$ з низьким координаційним числом. Саме ця частинка виступає реакційноздатною формою для подальшого перенесення заряду на катоді.

Для відновлення іонів цинку та формування твердої фази необхідно подолати енергетичний бар'єр нуклеації. Різниця між початковим потенціалом зародження та подальшим стабільним потенціалом росту визначається як перенапруга нуклеації [29]. Ця перенапруга має визначальний вплив на розмір та швидкість утворення зародків цинку. Крім того, механізм росту цинкового осаду сильно залежить від морфології підкладки. Оскільки поверхня електрода не є ідеально рівною, зародки цинку мають тенденцію утворюватися на виступах з високою кривизною, дислокаціях та границях зерен. Це явище відоме як “ефект вістря”. Під спільною дією градієнта концентрації та “ефекту вістря” ці зародки поступово переростають у дендрити (голки), що робить осадження нерівномірним [29].

Механізм розряду цинкатних комплексів ускладнюється змінами в приелектродному шарі. Під час електролізу іони цинку, що знаходяться поблизу межі поділу фаз, відновлюються, що призводить до виникнення градієнта концентрації між поверхнею електрода та об'ємом електроліту. Коли локальна розчинність цинкатних іонів у катодній плівці знижується, на поверхні електрода утворюється пасивний непровідний шар цинк оксиду або $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Цей осад блокує активні центри перенесення заряду, сприяє пасивації поверхні та стимулює дендритний ріст металу на тих ділянках, які залишилися відкритими.

РОЗДІЛ 2

Сучасні методи модифікації та оптимізації процесу електрохімічного нанесення цинкових покриттів

2.1. Використання органічних добавок та ПАВ

Полімерні добавки пригнічують не лише перенесення заряду при осадженні Zn, але й дифузію іонів ZnO_2^{2-} . Їх вплив досліджується в роботах [29, 30]. Це відбувається завдяки збільшенню в'язкості електроліту в катодному шарі, включаючи дифузійний шар, коли здатність до адсорбції добавок зростає або коли концентрація добавок у катодному шарі збільшується.

Особливостями впливу полімерних добавок є те, що найбільший вплив має кількість іонів четвертинного амонію або центрів адсорбції. Ефект пригнічення добавок як на перенесення заряду, так і на дифузію відповідає кількості центрів адсорбції на одну прямоланцюгову молекулу. Це пояснюється зростанням здатності добавок до адсорбції [18, 30-31].

Вихід за струмом для осадження цинку є нижчим у присутності добавок, які пригнічують осадження цинку. Добавки, які пригнічують осадження Zn, також пригнічують виділення водню, але зниження виходу за струмом для осадження Zn.

Полімери мають множинні центри адсорбції і адсорбуються на великій площі поверхні катода, тоді як низькомолекулярні добавки адсорбуються на локальному центрі. Тому низькомолекулярна добавка може адсорбуватися у проміжках між центрами адсорбції полімеру, що призводить до збільшення ступеня покриття добавок. Припускаючи, що концентрація добавки на катоді збільшується, можна пояснити пригнічення дифузії іонів ZnO_2^{2-} у дифузійному шарі. За співіснування високомолекулярного полімеру з низькомолекулярною добавкою зниження густини струму в області дифузійного контролю є більшим саме завдяки синергетичному ефекту.

Згідно з теорією перенапруги для осадження металів, коли перенапруга для осадження металу (різниця між рівноважним потенціалом і фактичним потенціалом осадження) стає великою, швидкість утворення зародків перевищує швидкість росту кристалів. Це призводить до зменшення розміру кристалів. Тобто перенапруга осадження зростає зі збільшенням пригнічення осадження добавками, і кристали стають меншими. Загалом, коли метали осаджуються з розчинів без добавок під дифузійним контролем, шорсткість поверхні зростає через зниження концентрації іонів металу в катодному шарі. З добавками, коли дифузія іонів ZnO_2^{2-} у розчині пригнічується, ріст кристалів осадженої плівки пригнічується, і швидкість утворення зародків стає більшою за ріст кристалів. Це призводить до зменшення розміру кристалів. За наявності як полімерів, так і низькомолекулярних добавок ступінь покриття на катоді збільшується. Зі збільшенням ступеня покриття добавок ріст зародків пригнічується більш рівномірно [30-31].

Лужні неціанідні ванни цинкування вирішують проблеми токсичності ціанідних ванн цинкування та притаманної корозійної активності кислих ванн для використовуваного обладнання, водночас демонструючи адекватну адгезію цинкування. Однак, оскільки немає ефекту комплексоутворення ціаніду, незв'язані осади у формі порошку утворюються в лужній неціанідній ванні цинкування. Тому добавки для покриття потрібні в лужних неціанідних ваннах цинкування для отримання гладкого та адгезивного цинкового покриття.

Двома основними типами добавок, що використовуються в лужному неціанідному електроцинкуванні, є вирівнювачі та блискоутворювачі [18]. Головна функція вирівнювача – здатність гальванічного розчину створювати осади, які є відносно товстими на невеликих ділянках заглиблень і відносно тонкими на невеликих виступах.

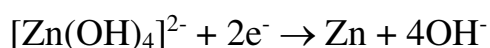
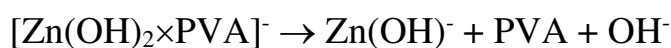
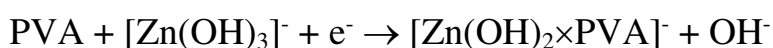
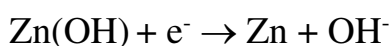
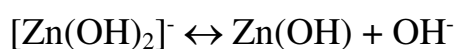
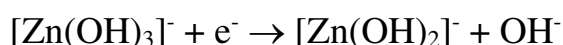
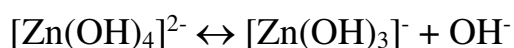
Розрізняють “геометричне вирівнювання”, яке створюється рівномірним розподілом струму, та “справжнє вирівнювання”, яке може

відбуватися за наявності органічних добавок через вищу густину струму на ділянках заглиблень, ніж на виступах поверхні шару покриття [18].

Вирівнювачі – це органічні добавки, які використовуються для покращення розсіювальної здатності, що забезпечує рівномірне покриття та гладку поверхню електроосадження. Вирівнювач ефективно пригнічує електродну реакцію, зокрема шляхом блокування активного центру під час адсорбції на поверхні катода. Таким чином, подальше відновлення іонів цинку обмежується. Цей інгібуючий ефект може значно сприяти формуванню більш дрібних частинок [18].

Блиск досягається завдяки здатності гальванічного розчину створювати дрібні осад, які складаються з кристалітів з орієнтованою структурою зерен, меншою за довжину хвилі видимого світла (менше 0,4 мкм). Невеликий розмір частинок є необхідною, але недостатньою умовою для блиску. Так само не всі дрібні осад є блискучими. Блиск залежить від того, наскільки морфологічні компоненти електроосадженої поверхні лежать в одній площині.

Блискоутворювачі є важливими для контролю яскравості, гладкості, відбивної здатності та корозійної стійкості поверхні осаду.



При використанні добавок (полівініловий спирт, PVA) утворюється адсорбований бар'єр, що контролює швидкість реакції. За наявності PVA швидкість реакції знижується, і це призводить до більш дрібних частинок та формування блискучого шару через повільну швидкість міграції іонів до

місця електроосадження. Інші органічні добавки, як очікується, діють подібним чином.

Дослідження показують [30-31], що ефект пригнічення добавок на перенесення заряду та дифузію іонів ZnO_2^{2-} під час електроосадження Zn значно залежить від кількості центрів адсорбції на одну прямоланцюгову молекулу полімерів. Дифузія іонів ZnO_2^{2-} пригнічується через збільшення в'язкості електроліту в катодному шарі, коли здатність до адсорбції добавок зростає.

Вплив полімерів на розмір кристалів є невеликим. Однак за наявності низькомолекулярної добавки кристали стають значно дрібнішими, незважаючи на невеликий вплив на поляризацію для осадження Zn. Це свідчить про те, що розмір кристалів осаджених плівок не залежить виключно від перенапруги осадження. Як для лімітуючої стадії перенесення заряду, так і для дифузії область, де розмір кристалів ставав найменшим, відрізнялася залежно від типу добавки. Однак у всіх розчинах, що містять полімер, за наявності Q кристали були дрібними, незважаючи на дифузійний контроль іонів ZnO_2^{2-} .

Оскільки немає ефекту комплексоутворення ціаніду, незв'язані осади у формі порошку утворюються в лужній неціанідній ванні цинкування. Тому добавки для покриття потрібні в лужних неціанідних ваннах цинкування для отримання гладкого та адгезивного цинкового покриття.

У лужному неціанідному електроцинкуванні швидкість іонів, що рухаються до місця електроосадження, знижується для здрібнення частинок і формування блискучого шару покриття за наявності органічних добавок. У міру додавання органічних добавок катодний потенціал поляризаційної кривої зміщується у негативному напрямку.

У випадку покриття без добавок поверхні цинкових осадів демонструють округлі листоподібні форми та шорсткі поверхні, оскільки вони накладаються одна на одну. Однак у міру додавання добавок-носіїв

кристалічні зерна здрібнюються та змінюються на голчасту форму, що призводить до відносно гладкої форми поверхні. Коли використовуються і вирівнювач, і блискоутворювач, голчаста форма змінюється на злегка кутасту сферичну форму з більш гладкою поверхнею.

Органічні добавки збільшують перенапругу виділення цинку, обмежуючи швидкий та нерівномірний ріст цинку. Навпаки, розсіювальна здатність збільшується.

2.2. Використання імпульсного струму для електроосадження

З середини 20-го століття різні режими імпульсного електролізу вивчалися та застосовувалися для електроосадження покриттів металами та сплавами, що дозволило керувати процесом формування гальванічного покриття більш тонко та ефективно [11, 12, 19].

Для поляризації електродів використовувався генератор імпульсів як джерело прямокутних гальваностатичних імпульсів. Кількість електрики (Q), що пройшла через систему, розраховувалася за формулою:

$$Q = I_p \times \frac{T_p}{T} \times T_e = I_p \times \frac{T_e}{S}, \text{ де}$$

I_p – амплітуда імпульсу струму, А;

T_p – тривалість імпульсу струму, с;

T – тривалість періоду, с;

T_e – час електролізу, с;

S – шпаруватість імпульсного струму.

Зі збільшенням частоти імпульсів від 1 до 1000 Гц, при шпаруватості 2 (час імпульсу дорівнює часу паузи), вихід за струмом цинку зростає з 86 % до 93 %. У діапазоні частот від 1 до 100 Гц отримують блискучі покриття, а подальше збільшення частоти до 1000 Гц призводить до незначного погіршення якості покриттів [27].

Залежність катодного виходу за струмом цинку від шпаруватості імпульсного струму вивчалася [27] при тривалості імпульсу 5 мс і густині струму в імпульсі 2 А/дм². Зі збільшенням шпаруватості від 1,2 до 4 відбувається збільшення виходу за струмом цинку з 86% до 97%. Подальше збільшення шпаруватості до 10 призводить до незначного зниження виходу за струмом цинку до 94%. Найкраща якість покриття спостерігається при значеннях шпаруватості від 1,2 до 2.

Збільшення катодної густини струму з 2,5 до 10 А/дм² сприяє зниженню виходу за струмом цинку. Блискучі покриття, що добре зчеплені з основою, отримуються при катодній густині імпульсного струму від 2,5 до 4 А/дм². Така залежність катодного виходу за струмом металу від густини струму сприяє підвищенню покривної здатності електроліту.

Збільшення концентрації іонів цинку в електроліті від 6 до 15 г/л призводить до збільшення катодного виходу за струмом металу з 44 до 97% та збільшення швидкості процесу. Отримана залежність швидкості осадження цинку від концентрації іонів цього металу в електроліті та густини імпульсного струму побічно підтверджує дифузійну природу процесу.

Зміна температури електроліту має помітний вплив на катодний вихід за струмом. У міру підвищення температури від 10 до 55 °С катодний вихід за струмом зростає з 53 до 93%. Найкраща якість покриття досягається в діапазоні температур 10°С...25°С.

Використання гальваностатичного режиму імпульсного електролізу дозволило підвищити робочу густину струму на 25% та зменшити концентрацію блискоутворюючих добавок при збереженні постійної якості покриття, порівняно зі стаціонарним (постійним) режимом [19].

Встановлено, що імпульсне електроосадження є потужним засобом контролю процесу електрокристалізації і, отже, отримання осадів з унікальними структурами та властивостями. Імпульсне електроосадження дає змогу отримувати ультрадрібнозернисті структури та більш однорідний зовнішній вигляд поверхні осаду, оскільки при імпульсному керуванні під

час осадження можлива вища миттєва густина струму, ніж при керуванні постійним струмом. Існують три основні параметри імпульсного електроосадження: час протікання струму (імпульс, t_{on}), час відключення струму (пауза, t_{off}) та пікова густина струму [27].

Збільшення пікової густини струму має тенденцію до зменшення розміру зерна покриттів. Зміна розміру зерна цинку залежно від густини струму осадження може бути пояснена теорією кристалізації. Кристалізація при електроосадженні зазвичай включає два процеси: утворення нового зародка та ріст зародка.

Висока швидкість утворення зародків (нуклеації) та низька швидкість їхнього росту можуть сприяти утворенню дрібного зерна. Загалом, більша густина струму призводить до вищої перенапруги під час електроосадження, що збільшує швидкість нуклеації, а потім призводить до зменшення радіуса зародка. За рахунок збільшення пікової густини струму формуються покриття, які складаються з нанокристалічного цинку у вигляді частинок. Розмір зерна цинкового покриття зменшується при збільшенні часу імпульсу, що може бути пов'язано зі збільшенням перенапруги. Однак поява трохи більшого розміру зерна при подальшому збільшенні тривалості імпульсу може бути пояснена великим значенням шпаруватості, що наближає процес до електроосадження на постійному струмі.

Збільшення розміру зерна при більш тривалому часі паузи (t_{off}) пояснена [27] десорбцією деяких частинок під час тривалого періоду вимкнення, що сприяє росту зерна. Крім того, атоми цинку під час тривалішої паузи мають більше часу для міграції по поверхні кристала та посилення процесу росту зерна. Однак, коли час паузи є занадто коротким, розмір зерна цинкового покриття також може збільшуватися. Причина полягає в тому, що короткого часу паузи недостатньо для поповнення іонів Zn^{2+} , які були витрачені під час імпульсу поблизу поверхні електрода. Нижча концентрація іонів цинку біля катода призводить до меншої граничної густини струму.

2.3. Одержання модифікованих покриттів при сумісному осадженні декількох металів

Однією з головних переваг гальванічного покриття як методу є його можливість осаджувати великий спектр сплавів з кількох різних металів.

Електроосадження сплавів сьогодні має значний комерційний успіх, оскільки воно дозволяє отримувати покриття, які демонструють ширший спектр різних властивостей порівняно з покриттями одним металом. Покриття зі сплавів зазвичай забезпечують вищі експлуатаційні характеристики, оскільки вони можуть демонструвати вищу стійкість до корозії або зносу, вищу щільність, твердість, в'язкість або загалом перевершувати за іншими параметрами [7].

Гальванічні покриття зі сплавів демонструють інші характеристики, ніж термічно отримані покриття зі сплавів, оскільки вони можуть відрізнятися за фазовою структурою або за властивостями через другий процес кристалізації; гальванічне покриття як метод також відрізняється від металургійних процедур, таких як гаряче занурення, оскільки воно не впливає на мікроструктуру та властивості підкладки.

Електроосадження сплавів більш складний процес ніж осадження окремих металів через численні електрохімічні процеси, які є залежними один від одного. При електроосадженні сплавів важливо, щоб потенціали відновлення двох металів, які осаджуються, були досить близькими один до одного.

Всі процеси електроосадження сплавів можна класифікувати на п'ять основних груп [7]. Перші три процеси називають “нормальним сумісним осадженням”, оскільки вони передбачають переважне осадження більш благородного металу, останні два називають “аномальним сумісним осадженням”, оскільки переважно осаджується менш благородний метал.

- Рівноважне сумісне осадження: у цьому процесі осаджений сплав знаходиться в рівновазі з розчином, тому співвідношення металів у покритті дорівнює такому в розчині. Така система покриття зустрічається дуже рідко.
- Регулярне сумісне осадження: у цій системі осадження відбувається під дифузійним контролем. Потенціали осадження двох металів зазвичай досить далекі один від одного; переважно осаджується більш благородний метал, і його вміст зростає при збільшенні концентрації йонів в розчині, температури, перемішування, а також при нижчих густинах струму.
- Нерегулярне сумісне осадження: це осадження контролюється нерегулярністю потенціалів металів у розчині; це зазвичай відбувається, коли утворюють тверді розчини.
- Аномальне сумісне осадження: у цьому процесі переважно осаджується менш благородний метал. Через цю аномалію осадження може відбуватися лише за певних умов.
- Індуковане сумісне осадження: цей метод застосовується для деяких металів, які не можуть бути нанесені гальванічним способом самотійно, наприклад, молібден і вольфрам, але можуть бути сумісно осаджені. При цьому метали з групи заліза використовуються як “індукуючі метали”, оскільки вони дозволяють осаджувати ті, які називаються “неохочими металами”.

Тож, основною вимогою для сумісного осадження двох металів є те, щоб їх потенціали осадження були досить близькими один до одного. Однак, оскільки потенціал відновлення металу є не лише функцією стандартного потенціалу, але й функцією інших змінних (температура, активність іонів металу, їх катодна перенапряга), можна модифікувати поляризаційні криві та наблизити потенціали осадження металів один до одного, щоб полегшити їх сумісне осадження.

Ця мета може бути досягнута наступним чином:

- Використання комплексоутворювачів. Комплекси зазвичай характеризуються нижчим, менш благородним потенціалом осадження

порівняно з простими іонами. Якщо більш благородний метал присутній у вигляді комплексу, потенціали осадження двох металів будуть зближені, що полегшить сумісне осадження. Фактично, комплексоутворювачі необхідні, щоб знизити потенціал більш благородного металу більшою мірою, ніж у менш благородного металу. Комплексоутворювачами можуть бути: аміак, цитрати, тартрати, фториди, амінокислоти, але найважливішими комплексоутворювачами є ціаніди.

- Зменшення концентрації більш благородного металу іноді може сприяти осадженню сплаву. Фактично, зниження потенціалу на 0,1 В вимагає розбавлення більш ніж на два порядки. Але, використання розчинів, які є занадто розбавленими означало б отримання електроліту, концентрація якого змінюється досить швидко, що ускладнює отримання сплавів з відтворюваним складом.

- Осадження більш благородного металу при його граничній густині струму: якщо більш благородний метал знаходиться в умовах граничної густини струму, подальша поляризація не збільшить кількість осадженого металу, тоді як менш благородний метал почне осаджуватися, коли буде досягнуто його потенціал осадження. Осад може бути незадовільним, оскільки осадження при граничній густині струму зазвичай призводить до дендритного росту або порошкоподібних осадів; однак цю проблему можна вирішити за допомогою поверхнево-активних речовин, здатних інгібувати дендритний ріст.

- Додавання специфічних ПАР може сприяти осадженню сплавів: такі сполуки повинні мати здатність селективно інгібувати осадження більш благородного металу, зміщуючи поляризаційну криву на кілька сотень мілівольт.

Електролітичні сплави цинку знайшли широке використання, в першу чергу, завдяки своїм більш високим, у порівнянні з чистим цинком, антикорозійним властивостям. Найчастіше використовуються сплави цинку з

металами родини феруму і сплави олово-цинк. Саме ці сплави пропонуються як альтернатива кадмієвим покриттям.

Легування цинку нікелем покращує механічні властивості, твердість і зносостійкість, забезпечує більший захист від корозії, ніж покриття лише цинком.

Покриття зі сплавів Zn-Ni [25] можуть використовуватися не лише для зменшення корозії, але й для здійснення електрокаталізу. Показано методом циклічної вольтамперометрії [25], що гальванічні осади Zn-Ni мають різні фази залежно від складу сплаву. Осади Zn-Ni із вмістом Ni менше 10 мас.% є сумішшю γ - та η -фаз, тоді як сплави із вмістом Ni 10...17 мас.% складаються з γ -фази в складі сплаву Zn-Ni. Вміст нікелю понад 17 мас.% у сплаві Zn-Ni класифікується як суміш γ - та α -фаз. Комерційно привабливі блискучі осади Zn-Ni зазвичай отримують із вмістом нікелю 12-15 мас.%. Вони являють собою сплав Zn-Ni з γ -фазою. Їх електроосаджують з лужних ванн.

Покриття зі сплаву Zn-Ni при осадженні при низьких густинах струму являють утворення складної структури з плоскою і блискучою поверхнею, що відповідає γ -фазі і містить Ni в діапазоні від 12 до 16 мас.%. Сплави Zn-Ni з γ -фазою поведуться як монометалевий осад з вищою перенапругою виділення водню, ніж чистий цинк, є анодними по відношенню до сталі та вважаються можливою заміною кадмію. Крім того, ці сплави забезпечують відмінну твердість у діапазоні 260-400 HV та корозійну стійкість з хорошим ступенем мікротріщин [25].

Осадження цинкових сплавів є складнішим ніж осадження цинку через різницю в окисно-відновних потенціалах легуючих елементів у водних електролітах. Враховуючи обмеження, пов'язані з водними електролітами, використання іонних рідин при електроосадженні Zn-Ni робить відновлення іонів Ni^{2+} або іонів Zn^{2+} складним. Слід враховувати потенціал відновлення металу і координацію аніона з металом. Електроосадження сплавів Zn-Ni можна проводити в іонних рідинах, зокрема глибоких евтектичних розчинників (ГЕР), такі як іонні рідини на основі хлороцинкату та ГЕР на

основі холінхлориду. Одна з ключових переваг використання іонних рідин для осадження металевих сплавів, таких як Zn-Ni, - здатність регулювати окисно-відновні потенціали шляхом видоутворення металів. Регулювання окисно-відновних потенціалів через видоутворення металів у цих іонних рідинах дозволяє здійснювати сумісне осадження металів, які зазвичай мають велику різницю в окисно-відновних потенціалах, і вирішувати проблеми нестабільності ванни та утворення аномальних осадів.

Електроосадження бінарних сплавів Zn-Ni, отриманих з іонних рідин [20], призвело до утворення багатих на нікель сплавів, що відомо як аномальний осад. Додавання води до глибоких евтектичних розчинників для осадження Zn-Ni вважається одним з ефективних способів контролю вмісту Ni при одночасному сприянні осадженню Zn [20]. Добавки відіграють важливу роль у ванні для гальванічного покриття Zn-Ni, покращуючи фізичні та механічні властивості покриття, зокрема яскравість, шорсткість, товщина та твердість. Добавки, введені в гальванічну ванну, покращують робочі характеристики: катодний вихід за струмом та розсіювальна здатність. Крім того, вони контролюють співвідношення сплаву Zn-Ni, розмір зерна та орієнтацію кристалів, а також покращують морфологію покриттів. Таким чином, при правильному виборі добавок під час електроосадження Zn-Ni можна регулювати склад і морфологію шляхом селективного відновлення іонів Ni^{2+} або іонів Zn^{2+} .

Властивості гальванічних покриттів сплавами залежать від їх структурних характеристик. Відмінності у корозійних властивостях сплавів пов'язують із різницями в їх фазовому складі, текстурі, розмірі і однорідності зерен, морфології поверхні, дефектності кристалічних ґраток. Для збільшення ймовірності одержання електролітичних сплавів з ідентичним фазовим складом, вплив структурних характеристик на їх анодну поведінку досліджувався на низьколегованих (біля 1 мас% Ni) Zn-Ni покриттях. Ці сплави, як правило, складаються з твердого розчину на основі цинку (η -

фази). Зі збільшенням концентрації легуючого компонента зростає ймовірність одержання сплавів, які додатково містять інтерметалічні сполуки або фазу нікелю.

Для електроосадження сплавів з відмінними структурними характеристиками використовували цинкатні електроліти з блискоутворювальною добавкою (полімерна тетраалкіламонієва сіль), які відрізнялись між собою лігандним складом.

Під час утворення твердих розчинів заміщення цинку з металами родини Феруму спостерігається зменшення параметру кристалічної решітки цинку c/a . Тобто є всі підстави вважати, що під час електроосадження Zn-Ni сплавів з електролітів, проходить утворення твердих розчинів (η -фази). Сплави, осаджені з електролітів, складаються з механічної суміші кристалітів Zn і фази, яка містить Ni.

Таким чином, за фазовим складом сплави Zn-1.0% Ni можна розділити на три групи. До 1-ї групи відносяться сплави, осаджені з електролітів. Ці сплави є гетерогенними і складаються з фази чистого цинку та нікельвмісної фази (інтерметаліду чи нікелю). До 2-ї групи відносяться гомогенні Zn-Ni сплави, до складу яких входить η -фаза. До 3-ї групи відноситься гетерогенний сплав Zn-Ni, який складається з η -фази та фази з більш високим вмістом нікелю.

Якщо величину анодного струму при зворотній розгортці потенціалу вважати за критерій захисних властивостей пасивних плівок, то можна зробити висновок, що пасивні плівки, утворені на сплавах, осаджених з електролітів, захищають від корозії краще. Це можна пояснити тим, що під час анодної поляризації відбувається селективне розчинення цинку, яке приводить до збагачення поверхні більш пасивним металом - нікелем. Чим більша кількість електрики буде проходити через електрод у час анодної поляризації перед переходом його до пасивного стану, тим більша частина цинку розчиниться і, тим більше поверхня насититься легуючим

компонентом. Що і буде причиною більш високих захисних властивостей сформованих за таким чином пасивуючих плівок.

Першорядним фактором, який визначає електрохімічні властивості сплавів, є їх фазовий склад. Інші структурні характеристики (морфологія, текстура, величина, форма і дефекти кристалітів) суттєво не впливають на хід анодних вольтамперних характеристик у лужних розчинах: від них лише можуть залежати величини швидкості розчинення металу й анодних максимумів.

Покриття зі сплаву цинк-кобальт (Zn-Co) привертають значну увагу завдяки своїм чудовим антикорозійним властивостям порівняно з традиційними цинковими покриттями [23]. На відміну від інгібіторів корозії та електропровідних полімерів, металеві покриття часто є більш твердими та зносостійкими, що робить їх придатними для застосувань з високими механічними навантаженнями або тертям. Електроосадження сплавів Zn-Co пропонує перспективний підхід для створення захисних шарів на поверхнях з м'якої сталі. Цей метод дозволяє точно контролювати склад і товщину покриття, які є критичними факторами, що впливають на корозійну стійкість. Традиційні цинкові покриття часто мають недостатню стійкість до корозії та зносу. Використання сплавів цинку з металами групи заліза (зокрема, Zn-Co) є перспективним рішенням для покращення захисних характеристик. Сплави Zn-Co привертають увагу завдяки вищій корозійній стійкості та кращій механічній зносостійкості порівняно з чистим цинком.

Електролітична ванна суттєво впливає на морфологію та властивості покриттів. Дослідження показують, що:

- Додавання натрію: призводить до інтенсифікації процесу електрокристалізації кобальту. Це призводить до гомогенізації структури шарів і збільшення вмісту кобальту в сплаві. Зі збільшенням концентрації кобальту морфологія поверхні змінюється: від окремих частинок, “затиснутих” у цинкових пластинках, до розвиненої нодулярної структури.

- Коригування рН: Оптимізація кислотності електроліту дозволяє отримати покриття з витонченою структурою. При зниженні рН процес стає стабільнішим, що сприяє отриманню однорідніших осадів.

- Температура: Підвищення температури електроліту (з 17 °C до 24 °C) сприяє отриманню гладшої поверхні за рахунок зменшення розміру структурних кластерів, при цьому вміст кобальту в сплаві залишається стабільним.

Інтеграція кобальту в цинкову матрицю кардинально змінює структуру покриття:

- Трансформація структури: Покриття з чистого цинку характеризуються структурою з великих гексагональних пластинок (мікрометровий масштаб). Сплавлення цинку з кобальтом трансформує структуру в нодулярну (вузликову) з нанометровим розміром кристалітів (близько 45 нм).

- Фазовий склад: Покриття складаються з чистого цинку та монолінної інтерметалічної фази 2 (CoZn_{13}). Високий вміст кобальту сприяє утворенню цієї фази, що суттєво зміцнює матеріал.

- Мікротвердість: Легування кобальтом підвищує мікротвердість покриття (наприклад, з 106.5 Hv для чистого Zn до 123 Hv для $\text{Zn-5\%Co}$). Відповідно до закону Холла-Петча, зменшення розміру зерен перешкоджає руху дислокацій, що призводить до зміцнення матеріалу.

Додавання кобальту покращує фрикційні властивості:

- Коефіцієнт тертя: Завдяки зміні морфології з грубих пластинчастих структур на гладкі нодулярні, коефіцієнт тертя Zn-Co покриттів суттєво зменшується в порівнянні з чистим цинком (з 0.66 до 0.31).

- Зносостійкість: Збільшення мікротвердості та зменшення тертя забезпечують суттєве зменшення об'ємних витрат при зносі. Покриття Zn-5 wt% Co демонструють найкращий опір зносу, що є дуже важливим для деталей, які працюють у вузлах великого та постійного тертя (наприклад, в автомобільній або аерокосмічній галузях).

Завдяки поєднанню високої корозійної стійкості цинку та зміцнювального ефекту кобальту, сплавні покриття Zn-Co з нодулярною нанокристалічною морфологією є ефективною зміною традиційним цинковим покриттям в екстремальних умовах експлуатації. Стабільність властивостей таких покриттів залежить від чіткого контролю рН, температури та співвідношення компонентів у сульфатному електроліті.

Сплав Zn-Co утворюється шляхом множинного тривимірного зародження з дифузійно-контрольованим зростом; однак під час цього також проходять супутні електрохімічні реакції, а саме: процес заряджання подвійного електричного шару, відновлення остаткової води на поверхні сталі та на зростаючих поверхнях зародків сплаву Zn-Co [23]. Коли іони Zn^{2+} і Co^{2+} одночасно присутні в електроліті, катодний пік по'являється при менш негативному потенціалі порівняно з тими, що спостерігаються для систем із чистим Co^{2+} або чистим Zn^{2+} . Цей посув свідчить про утворення сплаву Zn-Co через явище аномального електроосадження, яке сприяє сукупному осадженню двох металів. З аналізу перехідних процесів вдалося визначити, що осад Zn-Co інгібує відновлення води на поверхні сталі, у цей час каталізуючи його на своїй поверхні.

Після потенціостатичного електрохімічного осадження покриття було однорідним, з хорошою адгезією і покривало всю поверхню електрода. За даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) склад сплаву оцінювався приблизно у 63% Zn і 37% Co (за масою) [23].

Електрохімічні дослідження виявили [23], що покриття Zn-Co захищають сталь від корозії у водному сольовому середовищі за рахунок збільшення її опору переносу заряду, забезпечуючи до 98,7 % інгібування корозії, залежно від часу осадження сплаву Zn-Co. Ці результати підкреслюють подвійну функціональність покриттів Zn-Co як захисних бар'єрів та каталітичних поверхонь, що мають перспективне застосування у розробці корозійностійких матеріалів.

Покриття осаджують для надання поверхні підвищеного захисту від корозії і різних механічних пошкоджень.

Покриття сплавами цинк-нікель зі складом нікелю до 28 %, як і цинкові покриття, є анодними по відношенню до сталевій поверхні, але є більш позитивний потенціал корозії і є більш корозійно стійкими. Загальним недоліком усіх способів електроосадження цинк-нікелевих сплавів є складнощі з функціонуванням розчинних анодів через велику різницю потенціалів розчинення цинку і нікелю, а також корозію цинкових анодів і контактне виштовхування нікелю з електроліту [20, 25].

При електроосадженні мультишарових цинк-нікелевих покриттів використовують цинкові аноди, нікелеві, або різні нерозчинні аноди [25]. Комбіновані цинк-нікелеві аноди використовувати неможливо через велику різницю потенціалів розчинення цинку і нікелю в кислих розчинах. У разі використання нерозчинних анодів електроліт поступово збіднюється за іонами обох металів. У разі використання розчинних цинкових або нікелевих анодів швидко порушується склад електроліту за рахунок збіднення за іонами одного металу і збагачення за іонами другого металу. У випадку цинкового аноду ця різниця посилюється додатковим розчиненням цинку за рахунок корозії і контактного обміну з нікельовмісним електролітом та додатковим зменшенням концентрації іонів нікелю за рахунок контактного витіснення цинковими анодами.

В електроліт додають пірофосфат і цитрат калію та використовують комплексний анод при відношенні площі нікелевого аноду до площі цинкового аноду $S_{Ni}:S_{Zn}=(2-4)$ і загальній площі, яка забезпечує анодну густину струму в діапазоні $j_a=0,2-1,2$ А/дм², а цинковий анод перед експлуатацією і при тривалих перервах завантажують в розчин ванни уловлювання електроліту, який містить 1-3 г/дм³ іонів нікелю. У технічному плані відмінною рисою є те, що мультишарове покриття осаджують не з кислого електроліту, що містить додаткові речовини, а з електроліту, який завдяки введенню лігандів у вигляді пірофосфату і цитрату калію, є лужним;

використовують комбінований цинк-нікелевий анод, а не цинковий; а цинкову складову комбінованого аноду використовують не в активному стані, а оброблюють у розчині ванни уловлювання для створення на його поверхні пористої плівки цинк-нікелевого сплаву, збагаченого за нікелем.

При відношенні площі нікелевого аноду до площі цинкового аноду $S_{Ni}:S_{Zn}$ більш ніж 4 в електроліті зростає концентрація іонів нікелю. При відношенні менш ніж 2, а також при використанні комбінованого аноду при анодній густині струму j_a , що нижча за $0,2 \text{ А/дм}^2$ і вища за $1,2 \text{ А/дм}^2$, нікелевий анод не розчиняється і в електроліті зростає концентрація іонів цинку, а концентрація іонів нікелю знижується. Запропонований спосіб гарантує стабілізацію вмісту електроліту при довгій експлуатації за рахунок зменшення у 3-117 разів абсолютній зміни концентрацій іонів металів в електроліті та у 1,33 разів - співвідношення цих концентрацій, що приводить до стабілізації властивостей мультишарових покриттів, які осаджують з використанням комбінованого цинк-нікелевого аноду. Економічно доцільність використання цього способу обумовлена можливістю осадження мультишарового покриття з мінімальною товщиною завдяки стабільності їх властивостей, яка надає надійність захисту.

РОЗДІЛ 3

Об'єкти і методи дослідження

Об'єктом дослідження був процес нанесення цинкового покриття електрохімічним методом на сталь. Цільова товщина покриття становила 9 мкм. Густина струму варіювали від 1 до 4 А/дм². Загальна схема процесу представлена на рис. 3.1, схема електричного кола ванни лужного цинкування – на рис.3.2.



Рисунок 3.1. Загальна схема ванни лужного цинкування

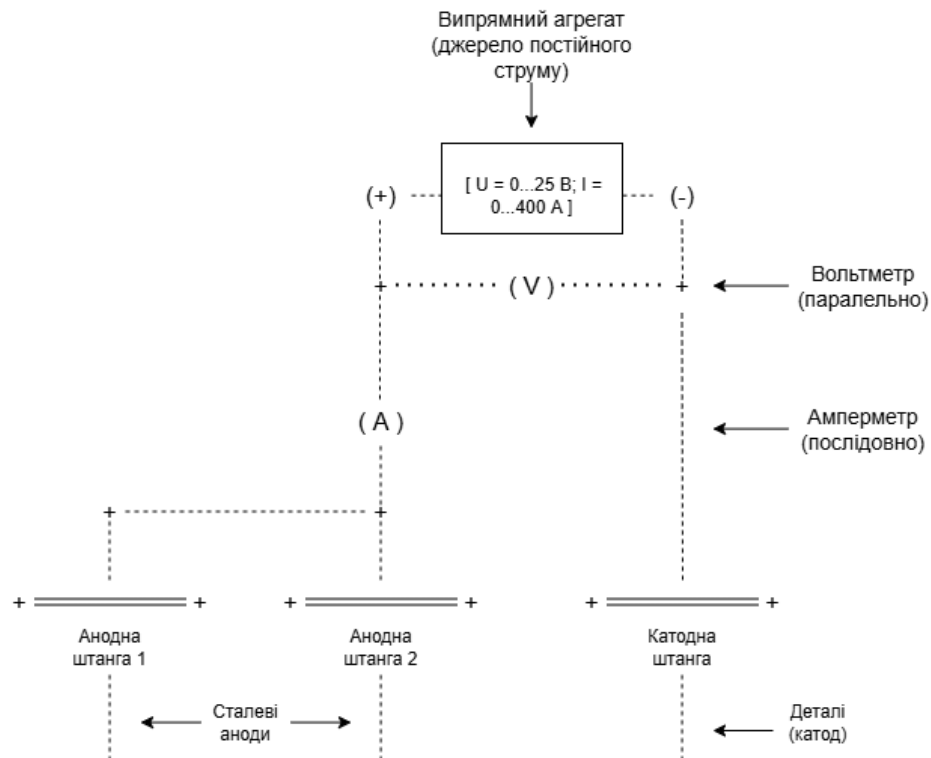


Рисунок 3.2. Схема електричного кола ванни лужного цинкування

Для проведення експериментального дослідження використовувалися деталі циліндричної форми з площею поверхні $2,198 \text{ дм}^2$. Також на поверхні деталі був маленький наскрізний отвір для здійснення можливості закріплення деталі на гальванічні підвіски. Площею отвора було знехтувано. Площа занурюваної частини підвісок в електроліт дорівнює $0,2 \text{ дм}^2$, тому загальна площа – $2,4 \text{ дм}^2$.

Процес електроосадження цинку проходив в лужному безціаністому електроліті складу:

- Цинк металевий (у вигляді цинкатного комплексу) – 8-15 г/л
- Натрій гідроксид (NaOH) – 110 -150 г/л
- Натрій карбонат (Na_2CO_3) – 20-40 г/л
- Органічні добавки (загальна кількість – 5).

Для проведення експерименту було застосовано чотири робочі значення катодної густини струму з якої розраховувалася потрібна сила струму для покриття деталі.

$$I = i_k \times S, \text{ де}$$

I – сила струму, А;

i_k – густина струму, А/дм²;

S – площа деталі, дм².

Для значення густини струму 2 А/дм^2 сила струму буде дорівнювати:

$$I = 2 \text{ А/дм}^2 \times 2,4 \text{ дм}^2 = 4,8 \text{ А}$$

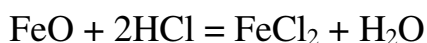
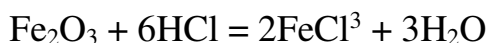
Якість гальванічного покриття також критично залежить і від підготовки поверхні деталі до покриття.

Технологічний цикл підготовки деталей до покриття:

1. Електрохімічне знежирення. Видалення з поверхні сталі мастил, жирових плівок та органічних забруднень. Деталь поміщалася в лужний розчин під дією електричного струму. Забруднення видалялися з поверхні деталі завдяки омиленню жирів та виділенню бульбашок водню, що інтенсивно виділялися на електроді через електроліз розчину. Густина

струму для кращого знежирювання виставлялася від 3-5 А/дм², тобто на дану площу деталі приблизно 10А в середньому.

2. Травлення в концентрованій соляній кислоті. Видалення окалин та іржі.

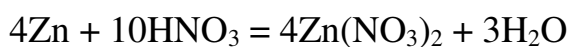


3. Зняття травильного шламу в розчині хромового ангідриду (застосовувалося за необхідності). Видалення темного нальоту (шламу). Під час травлення вуглецевих сталей на їхній поверхні часто залишається нерозчинний у кислоті шлам (частинки вуглецю, карбідів), а розчин хромового ангідриду є сильним окисником, який хімічно окислює та змиває шлам.

4. Декапіювання (активація) в розчині розбавленої соляної кислоти. Зняття пасивної оксидної плівки, яка могла утворитися під час проходження попередніх операцій.

5. Електрохімічне цинкування.

6. Освітлення в розбавленому розчині азотної кислоти. Надання поверхні металевому блиску та зняття органічної плівки, яка може утворюватися в процесі електрохімічного цинкування через органічні добавки.



7. Райдужна та біла пасивація. Покращують корозійну стійкість покриття, але в досліді не використовувалися так як на кінцевий результат експерименту не впливають.

Після кожної операції деталі промивалися в демінералізованій воді.

Для експериментального визначення товщини цинкового покриття застосовували *крапельний метод*. Використовували розчин (200 г/л CrO₃ + 34 мл/л H₂SO₄), який наносили на покриття, та вимірювали час розчинення покриття до сталевій підложки. Товщину розраховували як відношення

вимірюного часу до табличного значення для певної температури. Можлива відносна похибка визначення становить 10%.

Розрахунки проводилися за допомогою даної формули:

$$h = \frac{\tau}{K_t}, \text{ де}$$

h – товщина покриття, мкм;

τ – вимірний за допомогою секундоміра час розчинення покриття до сталюї основи, с;

K_t – табличний коефіцієнт для даного розчину, що відповідає часу, за який розчиняється 1 мкм цинку;

Вимірювання товщини всіх отриманих зразків проводилося при температурі навколишнього середовища 20 °С, тобто $K_t = 11$ с/мкм.

Методика проведення експерименту:

1. Перед початком вимірювань обрану ділянку знежирюємо органічним розчинником, а після протираємо фільтрувальним папіром.

2. За допомогою скляної крапельниці наносимо на знежирену ділянку 1-2 краплі травлячого розчину. Одночасно з дотиком краплі до поверхні деталі вмикаємо секундомір.

3. Під дією розчину цинку починає активно розчинятися. Секундомір потрібно зупинити в той момент, коли в центрі нанесеної краплі розчину з'являється сталеву підкладка, яка сильно відрізняється за кольором (більш темний, іноді майже чорний колір, який на фоні сіро-білого кольору цинкового покриття сильно контрастує)

Статистичну обробку результатів проводили з використанням комп'ютерної програми Microsoft Excel, зокрема обчислювали середнє значення, здійснювали кореляційний та регресійний аналіз.

РОЗДІЛ 4

Експериментальне визначення параметрів технологічного режиму для одержання цинкового покриття заданої товщини

При нанесенні цинкового покриття електролітичним шляхом теоретичний час можна обчислити за першим законом Фарадея, згідно якому маса осадженого металу (m) дорівнює:

$$m = k \times I \times \tau \times \eta,$$

звідси формула для обчислення часу (τ) в годинах:

$$\tau = m / (k \times I \times \eta), \text{ де}$$

m – маса покриття, г;

k – електрохімічний еквівалент металу (для цинку дорівнює 1,22 г/(А × год));

I – сила струму, А;

η – вихід за струмом (для кислих електролітів приймають рівним 0,75; для лужних - 0,7).

Оскільки на практиці задають товщину покриття, яке наносять на вироби певної площі, а не масу, слід врахувати, що:

$$m = 10^4 S \times \rho \times h, \text{ де}$$

S – площа деталі, см²;

h – товщина покриття, мкм;

ρ – густина металу (для цинку 7,13) г/см³).

Якщо замінити загальний струм (I) на щільність струму $i = I / S$, формула для обчислення часу в хвилинах набуває вигляду:

$$\tau = (60 \times h \times \rho) / (100 \times k \times i \times \eta), \text{ де}$$

i – щільність струму, А/дм².

Таким чином, розрахований час для нанесення покриття товщиною 9 мкм з лужного електроліту, наприклад при густині струму 2 А/дм², становить 22,5 хвилини.

Експериментальне значення часу завжди відрізняється через одночасний вплив кількох факторів, зокрема:

- 1) Частина електричного струму витрачається на побічні реакції, що знижує вихід за струмом.
- 2) Температура впливає на електропровідність розчину та швидкість дифузії іонів.
- 3) Струм розподіляється по деталі нерівномірно, особливо при складній формі.
- 4) Реальний струм у електролітичній ванні може зменшуватися через опір на затискачах і підвісках.
- 5) У процесі роботи концентрація іонів цинку та добавок, зокрема блискоутворювачів, у електролітичній ванній постійно коливається.

Лише експериментальні дослідження дозволяють одночасно врахувати всі зазначені фактори для конкретної ванни та технологічного процесу.

Експериментальне визначення параметрів технологічного режиму для одержання цинкового покриття заданої товщини проводили у декілька етапів.

На першому етапі роботи при заданій температурі проводили нанесення покриття протягом певного часу на визначали товщину.

Результати представлені у табл. 1. Встановлено, що для температури -4°C необхідна товщина з урахуванням похибки вимірювання досягається за 52 хв; при -2°C – за 41 хв; при 0°C – за 36 хв; при 5°C – за 27 хв; при 8°C – за 24 хв; при 12°C – за 20 хв; при 18°C – за 16 хв та при 21°C – за 14 хв.

З табл. 4.1 видно, що для отримання покриття заданої товщини 9 мкм необхідно при збільшенні температури в інтервалі -4°C 21°C зменшувати час від 52 хв до 14 хв. Тож температура є важливим фактором, який суттєво впливає на процес електролітичного осадження цинку, що пов'язано у першу чергу з таким фактором, як швидкість дифузії йонів до поверхні катоду (вироби на які наноситься покриття), де відбувається електролітичне відновлення і утворення захисного шару цинку.

Таблиця 4.1

Параметри технологічного процесу електрохімічного нанесення
цинкового покриття та його товщина (густина струму 2 А/дм²)

Температура, °C	Експериментальний час, хв	Отримана товщина, мкм
-4	26	5,2
	43	7,1
	52	8,8
	57	9,8
-2	25	6,3
	34	7,1
	41	8,7
	50	10,2
0	18	4,6
	29	6,7
	36	8,7
	42	10,4
5	14	4,9
	21	6,6
	27	8,8
	38	11,6
8	11	3,9
	18	7,4
	24	9,3
	30	11
12	9	4,2
	14	5,8
	20	8,8
	25	9,9
18	7	3,7
	11	6,5
	16	9,0
	20	10,3
21	5	4,2
	10	5,7
	14	9,3
	20	12,3

На другому етапі роботи було визначено оптимальний час нанесенні покриттів з урахуванням підвищення температури на 1 – 2 градуси. Одержані результати представлені в табл. 4.2. Також була обчислена швидкість осадження цинку.

Таблиця 4.2

Параметри технологічного процесу (температура та час)
електрохімічного нанесення цинкового покриття заданої товщини (густина
струму 2 А/дм²)

Температура електроліту, °С	Час нанесення покриття, хв	Визначена товщина покриття, мкм	Швидкість осадження, мкм/хв
-4	52	8,8	0,17
-2	41	8,7	0,21
-1	38	9,3	0,24
0	36	8,7	0,24
2	32	9,0	0,28
3	30	9,5	0,31
4	29	9,2	0,31
5	27	8,8	0,33
7	25	9,2	0,37
8	24	9,3	0,39
10	21	8,9	0,42
12	20	8,8	0,44
13	19	9,3	0,48
15	18	8,9	0,49
17	17	9,2	0,54
18	16	9,0	0,56
21	14	9,3	0,66

Графічна залежність в координатах $\tau - f(t)$ для отримання цинкового покриття заданої товщини представлена на рис. 4.1. Як видно, дана залежність в інтервалі температур $-4^{\circ}\text{C} \dots 21^{\circ}\text{C}$ є нелінійною. Статистична обробка

результатів, зокрема побудова експоненційної лінії тренда дозволяє одержати кореляційне рівняння виду $\tau = 36,317e^{-0,0479t}$ ($R^2 = 0,98$).

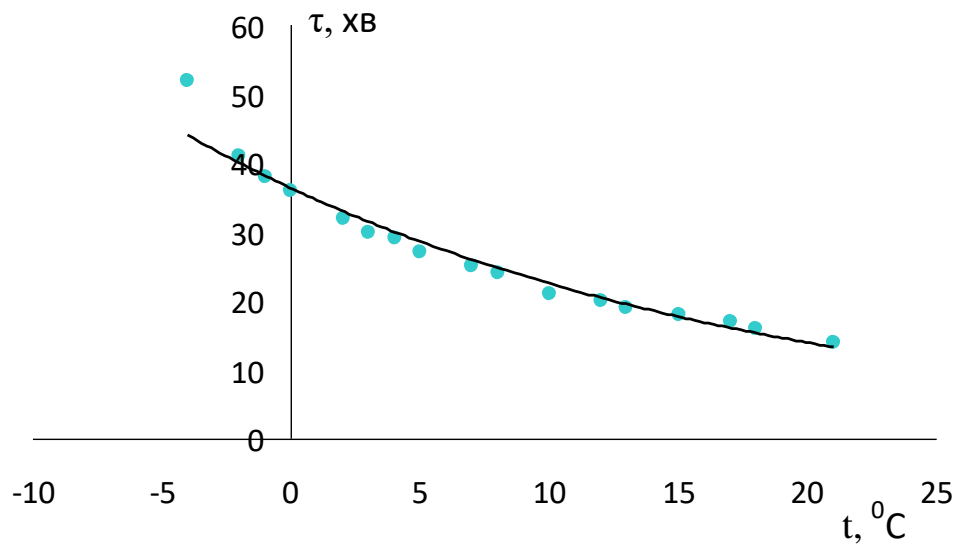


Рисунок 4.1. Графічна залежність часу нанесення цинкового покриття товщиною $9 \pm 0,3$ мм від температури з експоненційною лінією тренда

Але якщо розглядати дану залежність в межах позитивних температур ($t > 5$ °C), експериментальні дані задовільно описуються рівнянням прямої (рис. 4.2): $\tau = -0,9239 t + 32,056$ ($R^2 = 0,97$)

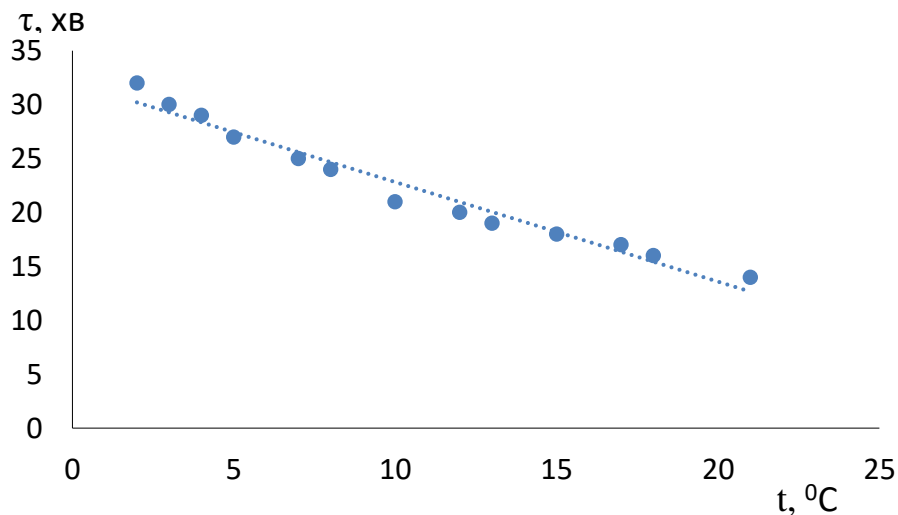


Рисунок 4.2. Графічна залежність часу нанесення цинкового покриття товщиною $9 \pm 0,3$ мм від температури при $t > 5$ °C з лінійною лінією тренду

За встановленими рівняннями можна визначати час нанесення покриття товщиною 9 мкм, при густині струму 2 А/дм² з лужного електроліту.

На наступному етапі роботи визначали оптимальні параметри процесу нанесення цинкових покриттів для різних значень густини струму, яку варіювали в межах 1 ... 4 А/дм² (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Визначення оптимальних параметрів процесу нанесення цинкових покриттів (температура, густина струму, час)

Температура, °С	Густина струму, А/дм ²	Час нанесення покриття, хв	Визначена товщина, мкм	Розрахований вихід за струмом, %
15	1	34	9,0	92,1
	2	18	8,9	86,5
	3	13	9,1	81,7
	4	10	8,8	77,0
17	1	32	8,9	97,3
	2	17	9,2	94,7
	3	12	8,9	86,5
	4	9	8,7	84,6
18	1	30	9,1	106,0
	2	16	9,0	98,4
	3	11	8,8	93,3
	4	9	9,2	89,4
19	1	28	8,8	110,0
	2	15	9,0	105,0
	3	11	9,4	99,6
	4	8	8,9	97,3
21	1	26	9,2	123,0
	2	14	9,3	116,0
	3	10	9,0	105,0
	4	8	9,5	103,9

Також обчислювали вихід за струмом на підставі часу, густини струму, експериментально визначеної товщини та першого закону Фарадея.

Встановлено, що зі зменшенням температури вихід за струмом знижується. Це можна пояснити, як зазначалося вище, сповільненням дифузії йонів $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. При низькій температурі їхня рухливість падає, і вони не встигають підходити до катода. Це в свою чергу активізує побічну реакцію – виділення водню з води.

Аналогічний вплив підвищення густини струму також пов'язаний з великим розміром комплексних йонів, які не встигають дифундувати до поверхні катода.

Звертає на увагу, що у певних випадках для температури 18 °С, а особливо 19 °С та 21 °С розрахований вихід за струмом перевищує 100 %, що свідчить, що маса нанесеного покриття виявилася більше за масу нанесеного цинку. Причинами цього можуть бути або залишки солі у мікропорах покриття або часткове окиснення цинку і утворення на поверхні оксиду, що потребує більш детального дослідження.

Таким чином, експериментальним шляхом визначено час нанесення цинкового гальванічного покриття з лужного електроліту для одержання цільового покриття заданої товщини при заданій температурі для різних значень густини струму в межах 1 ... 4 А/дм². Враховуючи вихід за струмом, оптимальним для температур 15....17 °С є густина струму 1 А/дм²; для 18....21 °С - 2 А/дм².

Для оцінки економії процесу обчислимо витрати електроенергії, зокрема кількість електрики на одиницю площі (дм²) за формулою: $Q = i \times \tau$ (табл. 4).

З табл. 4.4 видно, що більш економічно проводити процес нанесення покриттів при мінімальній густині струму. Збільшення густини струму збільшує кількість витраченої електрики на 8,5 – 15,0 %.

Таблиця 4.4

Оцінка економічності процесу нанесення цинкового покриття заданою товщиною 9 мкм при різних значеннях густини струму

Температура, °C	Густина струму, А/дм ²	Час нанесення покриття, хв	Кількість електрики, А×год
15	1	34	0,57
	2	18	0,60
	3	13	0,65
	4	10	0,67
17	1	32	0,53
	2	17	0,57
	3	12	0,60
	4	9	0,60
18	1	30	0,50
	2	16	0,53
	3	11	0,55
	4	9	0,60
19	1	28	0,47
	2	15	0,50
	3	11	0,55
	4	8	0,53
21	1	26	0,43
	2	14	0,47
	3	10	0,50
	4	8	0,53

ВИСНОВКИ

1. Електрохімічне цинкування є одним з економічно вигідних засобів захисту металу від корозії. Сучасними напрямками розвитку гальванотехніки є повна заміна токсичних ціаністих електролітів на екологічно безпечні цинкатні, застосування ПАР та різних блискоутворюючих органічних добавок для модифікації структури осадів, а також впровадження імпульсних режимів електролізу.
2. Запропоновано та описано технологічну схему повного кола підготовки поверхні сталевих зразків циліндричної форми (площею = 2,198 дм²) та безпосереднього нанесення цинкових покриттів. Послідовність підготовки включає в себе чотири основні стадії: знежирення, травлення в концентрованій хлоридній кислоті, видалення шламу та активаційного декапіювання. Для контролю локальної товщини сформованих покриттів адаптовано крапельний метод хімічного розчинення розчином $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ в лабораторних умовах.
3. Експериментально досліджено вплив температурного режиму лужного цинкатного електроліту в діапазоні від $-4\text{ }^\circ\text{C}$... $+21\text{ }^\circ\text{C}$ на кінетику формування покриттів при катодній густині струму $1\text{...}4\text{ А/дм}^2$ (сила струму на установці відповідно 2,4; 4,8; 7,2; 9,6 А). Встановлено закономірність: зниження температури робочого розчину призводить до суттєвого падіння швидкості осадження цинку, що зумовлено уповільненням дифузії комплексних цинкатних аніонів $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ до прикатодної зони.
4. Встановлено, що за умов охолодження електроліту до $-4\text{ }^\circ\text{C}$ швидкість формування покриття максимально уповільнюється до 0,17 мкм/хв, а загальний час отримання цільової товщини покриття в 9 мкм дорівнює 52 хв. Натомість підвищення температури до $+21\text{ }^\circ\text{C}$ пришвидшує процес майже в чотири рази до 0,66 мкм/хв, що дозволяє отримати покриття товщиною в 9 мкм за 14 хв.

5. Експериментально встановлено, що охолодження лужного електроліту є економічно недоцільним через довгий процес отримання покриття товщиною в 9 мкм та значних витрат електроенергії. Підтримання температурного режиму розчину в межах 18 °С... 21 °С дозволяє проводити процес нанесення цинкових покриттів найбільш економічно, швидкість осадження при цьому становить 0,56 ... 0,66 мкм/хв.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нестеренко С. В. Конспект лекцій з дисциплін «Електрохімія і захист від корозії». Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2017. 104 с.
2. Полуботько Р.С., Курмакова І. М. Визначення параметрів технологічного процесу електрохімічного нанесення цинкових покриттів // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії та фармації: збірник статей за матеріалами XII міжнародної заочної науково-практичної конференції молодих учених (Ніжин, 15 квітня 2026 р.) / Заг. ред. В. В. Суховєєва. Ніжин : НДУ ім. Миколи Гоголя, 2026. С. 60-62.
3. Якименко Г. Я., Артеменко В. М., Лещенко С. А. Технічна електрохімія. Ч.3. Гальванічні виробництва : Підручник, видання 2-ге, перероб. й доп. Харків: НТУ «ХПІ», 2025. 225 с.
4. Аксіментьєва О. І., Мартинюк Г. В., Мартинюк І. В. Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум : навчальний посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2017. 163 с.
5. Білий О. В. Електрохімія : навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Черкаси : Вид. відділ дизайнерської групи «8 колір», 2013. 78 с.
6. Денисюк Р. О., Камінський О. М., Чайка М. В. Інструктивно-методичні рекомендації до лабораторних занять з навчальної дисципліни «Хімічні аспекти сучасної технології». Житомир : ЖДУ ім. І. Франка, 2019. 54 с.
7. Кублановський В. С., Нікітенко В. М., Глоба Н. І. Електрохімічне осадження корозійнотривких покриттів сплавами олово-нікель. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2016. № 5. С. 98–103.
8. Майзеліс А. О. Зниження виносу іонів цинку і нікелю промивними водами гальванічних ліній з утилізацією у вигляді додаткових шарів покриттів. Екологічні науки. 2019. № 4. С. 3–9.

9. Технологія нанесення гальванічних покриттів. Лабораторний практикум : навчальний посібник / Т. І. Мотронюк, О. В. Косогін, М. В. Бик та ін. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 111 с.

10. Технологія нанесення гальванічних покриттів: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт. Частина 1. Захисні і захисно-декоративні покриття / В. Ф. Панасенко, Л. А. Яцюк, Т. І. Мотронюк та ін. Київ : НТУУ «КПІ», 2011. 64 с.

11. Пеклуха А. А. Гальванічні покриття у приладобудуванні. Розробка технології нанесення мідного підшару захисно-декоративного тришарового мідь-нікель-хромового покриття на сталеві деталі. Електроліт ціанідний : дипломний проект бакалавра. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. 77 с.

12. Спосіб електроосадження мультишарового цинк-нікелевого покриття : пат. 125091 Україна : МПК C25D 3/56, C25D 5/10, C25D 5/18, C23C 28/02, B32B 15/01. № а 2019 09151 ; заявл. 06.08.2019 ; опубл. 10.02.2021, Бюл. № 6.

13. Тарнавський В. В., Ковальський В. П., Кацага М. М. Аналіз сучасних методів захисту металевих конструкцій від корозії. Енергоефективність в галузях економіки України : збірник матеріалів Міжнародної науково-технічної конференції. Вінниця : ВНТУ, 2019. С. 215–217.

14. Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Khomenko V. G., Linyucheva O. V. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2020 : monograph. Kyiv : KNUTD, 2020. 288 p.

15. Galeotti F. Electrodeposition of Zn-Cr alloy coatings for corrosion protection : master thesis (Tesi di Laurea Magistrale). Milan : Politecnico di Milano, 2023. 79 p.

16. Hoang Huy V. P., Hieu L. T., Hur J. Zn Metal Anodes for Zn-Ion Batteries in Mild Aqueous Electrolytes: Challenges and Strategies. Nanomaterials. 2021. Vol. 11. P. 2746.

17. Imatani T., Oue S., Taninouchi Y., Aoki Y., Nakano H. Effect of Structure of Organic Additives on Electrodeposition Behavior of Zn from Alkaline Zincate Solution and Its Crystal Morphology. *Materials Transactions*. 2024. Vol. 65, No. 9. P. 1141–1151.
18. Jeon S.-B., Son B.-K., Choi J.-W., Son I. Effects of Organic Additives on Alkaline Non-Cyanide Zinc Electroplating. *Coatings*. 2023. Vol. 13. P. 781.
19. Kireev S. Yu., Yangurazova A. Z., Kireeva S. N. Electrodeposition of zinc plating from zincate electrolyte using galvanostatic mode of pulse electrolysis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 862. P. 062024. DOI: 10.1088/1757-899X/862/6/062024.
20. Maniam K. K., Paul S. Progress in Electrodeposition of Zinc and Zinc Nickel Alloys Using Ionic Liquids. *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10. P. 5321.
21. Maniam K. K., Penot C., Paul S. Influence of Electrolyte Choice on Zinc Electrodeposition. *Materials*. 2024. Vol. 17. P. 851.
22. Mohammed A. J., Moats M. Effects of Carrier, Leveller, and Booster Concentrations on Zinc Plating from Alkaline Zincate Baths. *Metals*. 2022. Vol. 12. P. 621.
23. Contribution of Zn-Co Alloys Coatings Study: Electrodeposition Methodology, Micromechanical Properties, and Tribological Behavior / F. Nasri, D. Trabelsi, M. Kharrat et al. *Lubricants*, 2025. Vol. 13. P. 167.
24. Nikolić N. D., Živković P. M., Branković G., Pavlović M. G. Estimation of the exchange current density and comparative analysis of morphology of electrochemically produced lead and zinc deposits. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2017. Vol. 82, No. 5. P. 539–550.
25. Petrenko L. V., Korobov V. I. The influence of electrolytic Zn-Ni alloys structural characteristics on their electrochemical properties. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія*. 2014. Т. 22, № 2. С. 52–60.
26. Anti-corrosion performance of Zn-Co alloy electrodeposited onto mild steel surfaces from its precursor ions dissolved in reline deep eutectic solvent /

W.M. Ramírez-Santander, E.M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo et al. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2026. Vol. 30. P. 2277–2290.

27. Tseluikin V. N., Koreshkova A. A. On the Electrodeposition of Zinc-Based Composition Coatings in the Pulse Mode. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. Vol. 54, No. 6. P. 1047–1049.

28. Alkaline Zinc Passivation Mechanism is Controlled by Hydroxide Concentration / R. M. Wittman et al. *Journal of The Electrochemical Society*. 2025. Vol. 172. P. 040514.

29. Xu Z., Wu M. Toward Dendrite-Free Deposition in Zinc-Based Flow Batteries: Status and Prospects. *Batteries*. 2022. Vol. 8. P. 117.

30. Effect of Additives on Electrodeposition of Zinc from Alkaline Zincate Solution and Their Synergy Mechanism / Z. Zhan, Q. Zhang, S. Wang et al. *International Journal of Electrochemical Science*. 2021. Vol. 16. ID: 210334.





Метадані

ДОКУМЕНТ

Заголовок

Оптимізація процесу електрохімічного цинкування сталі для нанесення покриттів заданої товщини

Автор

Роман Сергійович Полуботько

Науковий керівник / Експерт

Ірина Миколаївна Курмакова

ІД документу

334177539

ОРГАНІЗАЦІЯ

Назва організації

National University "Chernihiv Collegium"

підрозділ

National University "Chernihiv Collegium"

ЗВІТ

Дата звіту

6/4/2026

Дата редагування

Обсяг знайдених подібностей

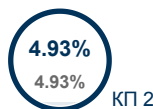
Коефіцієнт подібності визначає, який відсоток тексту по відношенню до загального обсягу тексту було знайдено в різних джерелах. Зверніть увагу, що високі значення коефіцієнта не автоматично означають плагіат. Звіт має аналізувати компетентна / уповноважена особа.



КП 1

25

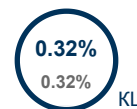
Довжина фрази для коефіцієнта подібності 2



КП 2

12919

Кількість слів



КЦ

93161

Кількість символів

Тривога

У цьому розділі ви знайдете інформацію щодо текстових спотворень. Ці спотворення в тексті можуть говорити про МОЖЛИВІ маніпуляції в тексті. Спотворення в тексті можуть мати навмисний характер, але частіше характер технічних помилок при конвертації документа та його збереженні, тому ми рекомендуємо вам підходити до аналізу цього модуля відповідально. У разі виникнення запитань, просимо звертатися до нашої служби підтримки.

Заміна букв		1
Інтервали		0
Мікропробіли		0
Білі знаки		3
Парафрази (SmartMarks)		79

Джерела

Нижче наведений список джерел. В цьому списку є джерела із різних баз даних. Колір тексту означає в якому джерелі він був знайдений. Ці джерела і значення Коефіцієнту Подібності не відображають прямого плагіату. Необхідно відкрити кожне джерело і проаналізувати зміст і правильність оформлення джерела.

10 найдовших фраз

Колір тексту

#	НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА URL (НАЗВА БАЗИ)	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
1	2020_81610003_Unold_Diana_Oleksandrivna_112016 10/25/2024	92 (0.71 %)

2	Технологія нанесення гальванічних покриттів. Лабораторний практикум 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	66 (0.51 %)
3	Фітоканабіноїди та їх визначення шляхом тонкошарової хроматографії 12/1/2025 National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium")	64 (0.5 %)
4	The influence of electrolytic Zn–Ni alloys structural characteristics on their electrochemical properties Korobov Viktor I.,Lina V. Petrenko;	52 (0.4 %)
5	The influence of electrolytic Zn–Ni alloys structural characteristics on their electrochemical properties Korobov Viktor I.,Lina V. Petrenko;	45 (0.35 %)
6	Гальванічні покриття в машинобудуванні. Розробка технології нанесення блискучого цинкового покриття на деталі складної конфігурації 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	40 (0.31 %)
7	Гальванічні покриття в машинобудуванні. Розробка технології нанесення захисного цинкового покриття на зварні конструкції 3/16/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	37 (0.29 %)
8	Технологія нанесення гальванічних покриттів. Лабораторний практикум 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	37 (0.29 %)
9	Технологія нанесення гальванічних покриттів. Лабораторний практикум 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	34 (0.26 %)
10	2018_816103_Smolinchuk_Vladyslav_Vadymovych_51146 10/26/2024 National University "Lviv Politechnika" (National University Lviv Politechnika)	33 (0.26 %)

База даних RefBooks (1.68 %)

#	ЗАГОЛОВОК	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
---	-----------	---

джерело: Paperity

1	The influence of electrolytic Zn–Ni alloys structural characteristics on their electrochemical properties Korobov Viktor I.,Lina V. Petrenko;	204 (15) (1.58 %)
---	--	-------------------

джерело: <https://arxiv.org/>

2	Modeling Nucleation and Growth of Zinc Oxide During Discharge of Primary Zinc-Air Batteries Alberto Varzi,Johannes Stamm,Arnulf Latz,Birger Horstmann;	13 (2) (0.1 %)
---	---	----------------

Домашня база даних (0.98 %)

#	ЗАГОЛОВОК	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
---	-----------	---

#	ЗАГОЛОВОК	(ФРАГМЕНТІВ)
3	Фітоканабіноїди та їх визначення шляхом тонкошарової хроматографії 12/1/2025 National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium")	64 (1) (0.5 %)
4	Синтез нових тіофенозаміщених карбонових кислот 6/11/2024 National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium")	62 (4) (0.48 %)
Програма обміну базами даних (7.69 %)		
#	ЗАГОЛОВОК	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
5	Технологія нанесення гальванічних покриттів. Лабораторний практикум 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	287 (16) (2.22 %)
6	Гальванічні покриття в машинобудуванні. Розробка технології нанесення захисного цинкового покриття на зварні конструкції 3/16/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	218 (11) (1.69 %)
7	2018_816103_Smolinchuk_Vladyslav_Vadymovych_51146 10/26/2024 National University "Lviv Politechnika" (National University Lviv Politechnika)	115 (7) (0.89 %)
8	2020_81610003_Unold_Diana_Oleksandrivna_112016 10/25/2024 National University "Lviv Politechnika" (National University Lviv Politechnika)	92 (1) (0.71 %)
9	Гальванічні покриття в машинобудуванні. Розробка технології гальванічного цинкування каркасних деталей. Електроліт фторборатний. Продуктивність 19200 м 2 / рік 3/16/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	66 (8) (0.51 %)
10	vv_2019s_016 8/20/2024 O.M.Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv (O.M.Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv)	61 (3) (0.47 %)
11	Гальванічні покриття в машинобудуванні. Розробка технології нанесення блискучого цинкового покриття на деталі складної конфігурації 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	58 (2) (0.45 %)
12	Безхромова фінішна обробка цинкових покриттів 3/15/2025 National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute)	32 (3) (0.25 %)
13	Неорганічна та аналітична хімія 2/10/2025 National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine (National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine)	17 (3) (0.13 %)
14	Виробництво хімічних продуктів електролізом. Лабораторний практикум 3/16/2025	14 (2) (0.11 %)

- 15** Гальванічні покриття у машинобудуванні. Розробка технології цинкування складнопрофільованих сталевих деталей. Електроліт цинкатний. Продуктивність 22000 м2 /рік
3/16/2025
National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute) 13 (2) (0.1 %)
- 16** Підручник НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ВИБРАНІ РОЗДІЛИ КУРСУ ДЛЯ НАВЧАННЯ ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ «Ветеринарна гігієна, санітарія і експертиза»
9/19/2018
National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine (Naukova_biblioteka) 11 (2) (0.09 %)
- 17** Розробка технології осадження цинкового покриття на сталеві корпусні деталі
3/16/2025
National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute (National Technical University of Ukraine Igor Sikorskyi Kyiv Politech Institute) 9 (1) (0.07 %)

Інтернет



#	ДЖЕРЕЛО URL	КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
---	-------------	--



Список прийнятих фрагментів

#	ЗМІСТ	КІЛЬКІСТЬ ОДНАКОВИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ)
---	-------	---------------------------------------