

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**  
**Хіміко-технологічний факультет**  
**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

«На правах рукопису»

УДК \_\_\_\_\_

До захисту допущено:

В.о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Олексій КОСОГІН

«\_\_\_\_\_» січня \_\_\_\_ 2024\_р.

**Магістерська дисертація**  
**на здобуття ступеня магістра**  
**за освітньою програмою «Хімічні технології неорганічних, електродних**  
**матеріалів та водоочищення»**  
**зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»**  
**на тему: «Електролітичне цинкування сталевих деталей складної**  
**конфігурації із покращеними протикорозійними властивостями»**

Виконав: студент II курсу, групи ХЕ-21мп

Синяк Владислав Юрійович \_\_\_\_\_

Керівник:

Бик Михайло Володимирович, к.х.н., доц. \_\_\_\_\_

Рецензент:

Косогіна Ірина Володимирівна доц., к.т.н. кафедри ТНР,В та ЗХТ  
\_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2024 рік

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Хіміко-технологічний факультет**

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньою програмою.

Спеціальність – 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ Олексій КОСОГІН

« \_\_\_\_\_ » січня \_\_\_\_\_ 2024 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студенту**

**Синяку Владиславу Юрійовичу**

1. Тема дисертації «Електролітичне цинкування сталевих деталей складної конфігурації із покращеними протикорозійними властивостями», науковий керівник дисертації Бик Михайло Володимирович затверджені наказом по університету від 08. 11. 2023р. № 5189-с

2. Термін подання студентом дисертації \_\_\_\_\_

3. Об'єкт дослідження: Технологія нанесення захисного покриття цинку проти атмосферної та підземної корозії сталі

4. Вихідні дані: матеріали з практики, зарубіжні та вітчизняні монографії та періодичні видання.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- пошук та аналіз існуючих методів одержання цинкових покриттів;
- дослідження процесу електролітичного осадження цинкового покриття із цинкатоного електроліту;
- вивчення впливу умов осадження та добавок до електроліту на якість цинкового покриття та його властивості;
- вибір і дослідження впливу пасиваторів на покращення корозійної стійкості цинкових покриттів.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу : презентація магістерської дисертації.

7. Орієнтовний перелік публікацій: Синяк В.Ю., Бик М.В. ВПЛИВ ДОБАВОК НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ЦИНКУ У ЦИНКАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ // IV INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE «Researching Advanced Horizons of Global Progress: Challenges and Innovative Concepts» December 13-15 2023. -Seville. Spain. P. 99-102.

## 8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальна частина	Бик Михайло Володимирович, доцент, к.х.н		
Розробка стартап проекту	Бик Михайло Володимирович, доцент, к.х.н		

9. Дата видачі завдання \_\_30 жовтня 2023\_\_\_\_\_ року

### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз літературних даних та формулювання об'єкту та предмету дослідження.	27.10.2023-10.11 .2023	виконано
2	Складання літературного огляду	11.09.2023 – 20.10.2023	виконано
3	Проведення наукових досліджень: вивчення впливу складу цинкатного електроліту, добавок та режиму електролізу на якість цинкового осаду та швидкість його осадження	21.10.2023 – 26.10.2023	виконано
4	Зняття катодних поляризаційних кривих в розчинах електролітів цинкування	27.10.2023 – 12.11.2023	виконано
5	Визначення корозійної стійкості отриманих цинкових осадів методом поляризаційного опору	13.11.2023 – 03.12.2023	виконано
6	Розробка бізнес моделі	04.12.2023 – 26.12.2023	виконано
7	Компонування магістерської дисертації	27.12.2023 – 29.12.2023	виконано

Студент

Владислав СИНЯК

Науковий керівник

Михайло БИК

## РЕФЕРАТ

Електролітичне цинкування сталевих деталей складної конфігурації із покращеними протикорозійними властивостями.

Синяк В.Ю. – Київ: НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», ХТФ, група ХЕ – 21мп.

Магістерська дисертація, 2024 рік, 93 сторінка, 20 таблиць, 18 рисунків, 36 використаних джерел.

В рамках магістерської дисертації було проведено детальний літературний огляд на тему електролітичне цинкування сталевих деталей складної конфігурації із покращеними протикорозійними властивостями, у якому було розглянуто основні склади електролітів цинкування, їх переваги та недоліки, можливі неполадки. Досліджено вплив режиму електролізу на якість покриття з цинкатного електроліту без та з добавками поліетиленполіамін, тіосечовина, гліцин. Встановлено, що введення поліетиленполіаміну та тіосечовини у електроліт сприяє отриманню рівномірних по товщині, щільних за структурою покриттів світлого кольору з високим виходом металу за струмом. Корозійна стійкість отриманих цинкових покриттів визначено ваговим методом у розчині хлориду натрію. Розраховано процес комерціалізації розробки та запропоновані заходи з безпеки роботи у лабораторії і охорони праці

Ключові слова: цинк, захисне покриття, цинкатний електроліт, тіосечовина, поліетиленполіамін, пасивна плівка, тетраборат натрію, молібдат натрію.

## ABSTRACT

Electrolytic galvanizing of steel parts of complex configuration with improved anti-corrosion properties.

Sinyak V.Yu. - Kyiv: NTUU "KPI named after Ihor Sikorskyi", HTF, XE group - 21 mp.

Master's thesis, 2024, 93 pages, 20 tables, 18 figures, 36 sources.

As part of the master's thesis, a detailed literature review was conducted on the topic of electrolytic galvanizing of steel parts of a complex configuration with improved anti-corrosion properties, in which the main compositions of galvanizing electrolytes, their advantages and disadvantages, and possible problems were considered. The influence of the electrolysis mode on the quality of the zincate electrolyte coating without and with polyethylene polyamine, thiourea, and glycine additives was studied. It has been established that the introduction of polyethylene polyamine and thiourea into the solution contributes to obtaining light-colored coatings of uniform thickness, dense in structure, with a high yield of metal by current. The corrosion resistance of the obtained zinc coatings was determined by the method of polarization resistance in sodium chloride solution. The process of commercialization of the development and proposed measures for safety of work in the laboratory and labor protection are calculated.

Key words: zinc, protective coating, zincate electrolyte, thiourea, polyethylene polyamine, passive film, sodium tetraborate, sodium molybdate.

## ЗМІСТ

<b>РОЗДІЛ 1 Літературний огляд</b> .....	11
<b>1.1 Методи отримання цинкових покриттів</b> .....	12
<b>1.1.1 Гаряче цинкування</b> .....	12
<b>1.1.2 Неперервні процеси цинкування(Цинкування в лінії)</b> .....	13
<b>1.1.3 Термоспреї(Металізація)</b> .....	14
<b>1.1.4 Гальванічний метод</b> .....	14
<b>1.1.5 Шерардизація та термодифузія</b> .....	15
<b>1.1.6 Механічне покриття</b> .....	15
<b>1.1.7 Фарби, збагачені цинком</b> .....	15
<b>1.2 Переваги гальванічного методу</b> .....	16
<b>1.3 Характеристика електродитів цинкування</b> .....	17
<b>1.4 Пасиваційна обробка оцинкованих поверхонь</b> .....	20
<b>1.4.1 Хроматна обробка цинкових покриттів</b> .....	21
<b>1.4.2 Силікатна обробка цинкових покриттів</b> .....	23
<b>1.4.3 Пасивація в розчинах з додаванням оксоаніонів</b> .....	26
<b>1.4.4 Пасивні шари на основі сполук титану та рідкоземельних металів</b> 30	
<b>РОЗДІЛ 2 Експериментальна частина</b> .....	33
<b>2.1 Електродити та електроди</b> .....	33
<b>2.2 Нанесення цинкового покриття</b> .....	36
<b>2.3 Поляризаційні вимірювання</b> .....	37
<b>2.4 Корозійні випробування</b> .....	38
<b>РОЗДІЛ 3 Результати та їх обговорення</b> .....	39
<b>3.1 Визначення оптимального складу електродиту цинкування та режиму електроосадження з нього покриттів</b> .....	39
<b>3.2 Розрахунки виходу за струмом</b> .....	46
<b>3.3 Поляризаційні вимірювання</b> .....	48
<b>3.4 Корозійні випробування</b> .....	51
<b>3.5 Промислове використання</b> .....	53
<b>РОЗДІЛ 4 Комерціалізація наукової розробки</b> .....	55
<b>4.1 Резюме</b> .....	56
<b>4.2 Загальна характеристика проєкту</b> .....	58
<b>4.3 Аналіз прогнозованих ринкових пропозицій розробки</b> .....	59

<b>4.4 Фінансові складові проєкту .....</b>	<b>72</b>
<b>4.4.1 Витратний метод .....</b>	<b>72</b>
<b>4.4.2 Агрегатний метод .....</b>	<b>75</b>
<b>4.4.3 Параметичний метод .....</b>	<b>77</b>
<b>4.4.4 Метод на основі точки безбитковості.....</b>	<b>78</b>
<b>4.5 Дослідження ринку .....</b>	<b>79</b>
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>86</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>87</b>

## ВСТУП

У реаліях війни має місце використання снарядів різного калібру. Гільзи калібру 23x152мм після відстрілу не маючи належного антикорозійного захисту, починають із часом кородувати, що унеможливорює їх повторне використання. Після чого їх збирають і здають на переплавку як лом, або розкрадають та перепродають як трофеї. В обох випадках, це несе за собою серйозні економічні втрати для ВПК України. У процесі самого пострілу метало конструкція не зазнає достатньо серйозного пошкодження структури від тиску й температури, як у гарматних набоїв, у котрих це призводить до руйнації структури гільзи, після чого вони згнивають майже на очах. А тому є доцільною розробка дешевого, простого і якісного антикорозійного покриття для сталевих гільз.

**Актуальність теми.** Для цинкування використовують різноманітні електроліти, серед яких вирізняються ціанідні електроліти. Через токсичність яка спричинена випаровуванням синильної кислоти, їх використання значно підвищує витрати на виробництво. Тому більш простим і доступним є використання цинкатних, лужних неціаністих, електролітів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана в рамках теми науково-дослідної роботи №2514п «Адитивна технологія електроосадження металів для 3D-друку нових матеріалів», номер державної реєстрації 0122U001523, Міністерства освіти і науки України.

**Мета дослідження.** Отримання конфігурації електроліту із високим виходом за струмом та якісним покриттям.

**Завдання дослідження.** Оцінка якості й виходу за струмом покриття, отриманого без використання добавок. Перевірка впливу різних органічних добавок на якість й вихід за струмом цинкового покриття із

цинкатного електроліту. Вивчення впливу пасиваторів на покращення протикорозійних властивостей покриття.

**Об'єкт дослідження** – цинкове покриття із покращеними протикорозійними властивостями для захисту сталей складної конфігурації.

**Предмет дослідження** – процеси електролітичного осадження цинкового покриття та вплив складу електроліту і умов осадження на якість одержаних покриттів.

**Методи дослідження.** Вольт-амперні вимірювання, корозійні дослідження, вагові методи.

### **Наукова новизна отриманих результатів:**

Одержано нові дані про процеси осадження цинкового покриття із цинкатного електроліту та вплив на якість одержаних покриттів різноманітних органічних добавок.

На основі цих даних запропоновано технологічний процес одержання захисних цинкових покриттів із покращеними протикорозійними властивостями.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Відстріляні гільзи від артилерійських снарядів 23x152 мм можна використовувати повторно, оскільки багаторазове використання виходить дешевше ніж переплавка набою пілса одного пострілу. Самі ціаносполуки, для ціаністих електролітів, є доволі дорогими, тим паче у час війни і додаткові витрати на обладнання для виробництва, також доплата працівникам за роботу із небезпечними речовинами, також не забуваючи як сильно додаткові заходи безпеки можуть вплинути на швидкості виробництва одиниці продукції. Зменшення витрат й збільшивши терміну експлуатації гільз суттєво економічно вплине на витрати ВПК України щодо поповнення боєкомплекту.

### **Особистий внесок здобувача.**

Дисертантом безпосередньо одержані усі експериментальні дані щодо нанесення цинкового покриття із обраного цинкатного електроліту. Проведено обговорення одержаних результатів із науковим керівником і корегування досліджень

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано тези доповіді на конференції. Синяк В.Ю., Бик М.В. ВПЛИВ ДОБАВОК НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ЦИНКУ У ЦИНКАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ // IV INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE «Researching Advanced Horizons of Global Progress: Challenges and Innovative Concepts» December 13-15 2023. -Seville. Spain. P. 99-102.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається з загальної характеристики роботи, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг 93 сторінок, у тому числі 20 таблиць, 18 рисунків. Список використаних джерел включає 36 найменувань.

## РОЗДІЛ 1 Літературний огляд

Однією з основ сучасного світу є використання металів. Металеві конструкції, устаткування заводів і фабрик, деталі заводів і машин і інших металевих виробів повинні бути довговічні. Для довговічності недостатньо механічної міцності, вироби обов'язково повинні мати хімічну стійкість і в першу чергу бути захищеними від корозії. Корозійним процесам сприйнятливі такі середовища: атмосфера, ґрунт, вода з річок і моря, блукаючі течії та суворе середовище. Параметри агресивного середовища, стійкість металу до корозії, наявність і стан антикорозійної обробки, конструктивні характеристики деталі впливають на швидкість корозії, яка може коливатися в значних межах від 0,05 до 1,6 мм/рік. Встановлено, що близько 10% виплавлених металів руйнується під дією корозії.

Корозія є глобальною проблемою, щорічно призводячи до економічних втрат. Методи захисту металів від корозії різноманітні. Починаючи від використання лакофарб до нанесення хімічного й гальванічного покриття. Не рідкісні й випадки де, окрім захисту від корозії поверхні виробу, необхідно надати гарний зовнішній вигляд. Також покриття часто наносять для підвищення зносостійкості або відновлення розміру деталі, втраченого внаслідок механічного зношення деталі, а ще для зміни електричних властивостей поверхневого шару деталі, тощо. Щоб задовільнити попит, у більшості випадків використовують гальванічні покриття.

Щоб подолати корозію, спочатку підбирають матеріал для створюваного виробу, а після вибір захисного покриття. Гальванічне покриття один із найефективніших методів захисту металів від корозії, підвищення зносостійкості, а отже і терміну експлуатації. Вимоги до покриття змінюються в широких межах залежно від призначення виробу, умов використання й запланованого терміну служби. Однак, хоча висока корозійна стійкість є неймовірно важливою, вона не може бути головним критерієм у виборі матеріалів. Окрім комбінації інших властивостей, першочергово стоїть питання у виборі найбільш економічної комбінації властивостей.

З огляду на важливість економічного аспекту, покриття цинком або цинкування металовиробів, ефективно і із мінімальними втратами вирішують її. Для підвищення антикорозійних властивостей виробу, цинкові покриття піддають додатковій обробці.

## **1.1 Методи отримання цинкових покриттів**

Для запобігання корозії доступні різні цинкові покриття, кожне з яких має особливі якості та функції.

Гаряче цинкування, гальванічне нанесення, шерардування, механічне нанесення покриттів, фарбування покриттями, багатими на цинк, і напилення цинку – це деякі з методів, які використовуються для нанесення цинкового покриття на сталеві поверхні. Процедура гарячого цинкування на сьогоднішній день є найпопулярнішою з них.[1]

### **1.1.1 Гаряче цинкування**

Підготовлені вироби оцинковуються шляхом занурення в розплавлений цинк. Поверхня виробу повністю покрита, утворюючи рівномірне покриття з цинку та цинково-залізних сплавів, товщина яких визначається в основному масою оцинкованої сталі. Це важлива перевага процесу цинкування – стандартна мінімальна товщина покриття наноситься автоматично незалежно від оператора.

Розплавлений цинк у ванні для цинкування покриває кути, запечатує краї, шви та заклепки, а також проникає в поглиблення, щоб забезпечити повний захист ділянок, які є потенційними плямами корозії з іншими системами покриття. Оцинковане покриття трохи товще в кутах і вузьких краях, що забезпечує значно підвищений захист порівняно з органічними покриттями, які стоншуються в цих критичних областях. Складні форми та відкриті посудини можуть бути оцинковані всередині та зовні за одну операцію.

Вироби різного розміру від невеликих кріплень до конструкцій висотою в сотні метрів можна захистити за допомогою методів модульного проектування. Великі ванни цинкування в поєднанні з методами модульної конструкції та двостороннім зануренням дозволяють цинкувати майже будь-яку конструкцію, значно знижуючи витрати на обслуговування та збільшуючи термін служби.

Дрібні предмети можна занурювати в розплавлений цинк у контейнері, який обертають або центрифугують після видалення розплавленого цинку. Це допомагає видалити надлишок цинку з ниток і країв і забезпечує гладке, хоча й тонше покриття, ніж вироби, занурені партіями.[2]

### **1.1.2 Неперервні процеси цинкування(Цинкування в лінії)**

Сталевий лист, труби та дріт можна безперервно цинкувати за допомогою спеціально розроблених процесів цинкування. Ці процеси широко використовуються і, як правило, дозволяють точно контролювати товщину покриття, пластичність та інші характеристики цинкового покриття, виробляючи широкий спектр продуктів, які відповідають різним вимогам наступних виробничих операцій і кінцевого використання.

Ці вироби не слід плутати з виробами, оцинкованими гарячим способом. Поточні оцинковані вироби завжди дають тонші покриття, ніж гаряче цинкування зануренням, для тієї самої товщини сталі, і, отже, пропонують менший захист від корозії під впливом того самого середовища.

Безперервні оцинковані вироби, як правило, можна додатково обробляти шляхом згинання або формування, наприклад, як прогони та пояси, не пошкоджуючи покриття. Крім того, широко використовуються зварні порожнисті профілі, сформовані з попередньо оцинкованої смуги. Зауважте, що зварні шви, обрізані кінці та просвердлені або перфоровані отвори можуть потребувати ремонту, щоб відновити захист від корозії, залежно від застосування та середовища.[3]

### **1.1.3 Термоспреї(Металізація)**

Термічне напилення або металізація - це процес розпилення напіврозплавленого цинку, інших металів або їх сплавів на готові вироби за допомогою дроту або порошку, нагрітого полум'ям, дуговим розпиленням або плазмовим джерелом тепла.

Перевага цинкового напилення полягає в тому, що цинкові покриття товщиною до 250 мкм, що еквівалентно 1500 г/м<sup>2</sup>, можна наносити як ручним, так і механізованим способом, а процес можна проводити на заводі чи в полі. Сталева поверхня повинна бути підготовлена шляхом піскоструминної обробки, і покриття зазвичай не може поширюватися на внутрішні поверхні. Крім того, він може бути пошкоджений або обмежений у нанесенні на гострі краї, вузькі кути, отвори та погану підготовку поверхні. Отримане цинкове покриття забезпечує як бар'єрний, так і катодний захист основної сталі так само, як і оцинковане покриття.

У більшості випадків термічне напилення є дорожчим, ніж періодичне гаряче цинкування для еквівалентної секції, але ці процеси доповнюють один одного і використовуються в тандемі у великих конструкціях.[4]

### **1.1.4 Гальванічний метод**

Гальванічний метод цинкування – це економічний, універсальний і ефективний метод нанесення захисного покриття на невеликі сталеві компоненти. Це найпоширеніший метод нанесення металевого цинкового покриття на невеликі кріпильні вироби, особливо з дрібною різьбою. Однак кріплення, що використовуються з виробами, оцинкованими гарячим способом, повинні мати порівнянний захист від корозії та відповідний склад, щоб уникнути біметалічної корозії.

Загалом існує економічна верхня межа маси цинкового покриття, яке можна наносити гальванічним способом і, отже, зазвичай не використовується для зовнішнього впливу без додаткових покриттів.

### **1.1.5 Шерардизація та термодифузія**

Шерардизація передбачає нагрівання сталевих виробів у закритому обертовому барабані, який також містить металевий цинковий пил і зазвичай інертний наповнювач, такий як пісок, приблизно до 380°C. При температурах вище 300°C цинк випаровується і дифундує в сталеву підкладку, утворюючи дифузійно зв'язані фази Zn-Fe. Подібний процес термічної дифузії зазвичай працює з меншою кількістю наповнювача та в діапазоні температур від 320°C до 500°C.

Шерардизація та термодифузія є найефективнішими для невеликих виробів – як правило, із тонкою ниткою, хоча розмір виробу обмежений лише розміром обертового барабана. Процес також запобігає водневій крихкості, тому його можна безпечно використовувати для дуже високоміцних сталей понад 1000 МПа. Товщина покриття коливається від 20 до 120 мкм, хоча зазвичай покриття наноситься в діапазоні від 20 до 50 мкм. Товщина покриття зазвичай залежить від часу перебування в обертовому барабані та наявності цинку, а не від товщини сталі [5, 7, 8].

### **1.1.6 Механічне покриття**

Механічне нанесення покриттів або напилення — це «безелектричний» метод нанесення покриттів, який використовується для нанесення покриттів з пластичних металів на металеві підкладки за допомогою механічної енергії та тепла. Він використовується для нанесення цинку на сталеві деталі, зокрема на різьбові компоненти та елементи з малим допуском. Товщина покриття часто подібна до гальванічних виробів [6].

### **1.1.7 Фарби, збагачені цинком**

Збагачені цинком лакофарбові покриття складаються з металевого цинкового пилу в органічній або неорганічній наповнювачі/зв'язувальній речовині.

Необхідна підготовка поверхні за допомогою абразивно-струминного очищення або використання електроінструментів для оголення оголеної сталі з

профілем (наприклад, SSPC SP-11), а покриття можна наносити пензлем або розпилювачем. Покриття з високим вмістом цинку є бар'єрними покриттями, які також забезпечують катодний захист невеликих відкритих ділянок сталі за умови, що сталева поверхня належним чином підготовлена, а фарба відповідає відповідним стандартам (наприклад, AS/NZS 3750.9 та AS/NZS 3750.15). Відповідні фарби, збагачені цинком, також забезпечують корисне ремонтне покриття для пошкоджених або зношених оцинкованих покриттів.

Ці продукти мають перевагу перед гарячим цинкуванням у тому, що їх можна застосовувати в польових умовах і на виробках будь-якого розміру. Деякі продукти можна наносити більш товстим або верхнім шаром для забезпечення додаткового захисту. Недоліками є сприйнятливість до пошкоджень при транспортуванні та польових умовах, час затвердіння та вартість еквівалентного захисту від корозії (зазвичай як частина системи) [9].

## 1.2 Переваги гальванічного методу

Промисловість стала значною мірою покладатися на гальванічний метод, який є найбільш ідеальний і логічний спосіб оцинкування сталевих виробів від корозії. Цинк може бути електролітично осаджений із водних розчинів його солей, хоча цинк має високий потенціал ( $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,70 \text{ V}$ ).

При електролітичному цинкуванні сталі, залізо і цинк не утворюють сплав. Отже, в цинковому покритті відсутні домішки основного металу. Його забруднення іншими металами (залізом) незначне, відсотковий вміст металу менше 0,001%. Чим чистіший матеріал анода та вихідні матеріали, що використовуються в процесі електролізу, тим вищий ступінь чистоти електролітичного цинкового покриття.

Порівняно з цинковими покриттями, нанесеними іншими методами, гальванічне цинкове покриття, отримане за звичайних умов, помітно менш крихке, має більшу пластичність і міцно з'єднується з основним металом.

Електролітичним методом можна отримати відносно однорідні покриття на виробках простої конфігурації і точно контролювати кількість цинку, що

наноситься на поверхню деталі. Під час нанесення покриття таким способом використовується набагато менше цинку, ніж з іншими методами. При використанні гальванічного методу замість гарячого зекономлений метал становить як мінімум на 50%.

Цинкове покриття, необхідне для запобігання корозії в продуктах, буває різної товщини від 5 до 50 мікрон, залежно від матеріалу продукту та типу обробки, призначення, умов зберігання та експлуатації.

### 1.3 Характеристика електролітів цинкування

Цинкування проводять у лужних і кислих електролітах, котрі можна додатково розділити на прості (кислі, сірчаноокислі, хлористі, борфтористоводневі) і складні комплексні (ціаністі, цинкатні, пірофосфатних, аміакатні, амінокомплексні з органічними аддендами й ін.) електроліти.

Склад і природа електроліту в значній мірі визначаються характером і ступенем зміни катодних потенціалів, що в свою чергу впливає на якість осаду та швидкість його отримання. Із збільшенням катодної поляризації, зростає дрібнозернистість й рівномірність осаду по товщині покриття на деталі.

Кислі електроліти без спеціальних добавок характеризуються невеликою катодною поляризацією, хоч і надають задовільну структуру проте є менш рівномірними по товщині шару, ніж із ціаністі і інші комплексні електроліти. Припустима густина струму й швидкість осадження в кислих електролітах можуть бути значно вище, ніж у комплексних. Найефективнішим вважаються борфтористоводневі електроліти, через їх високі буферні властивості.

У машинобудуванні за останні роки набуло популярності використання для цинкування сталевих деталей борфтористоводневий електроліт, що складається з 280-300 г борфтористоводневого цинку  $Zn(BF_4)_2$ ; 28-30 г борфтористоводневого амонію  $NH_4BF_4$ ; 28-30 г хлористого амонію  $NH_4Cl$  і 0,5-1,0 г солодкового кореня на 1 л води. До складу електроліту вводять  $HBF_4$  до

отримання кислотності  $pH = 1 \div 2$ . Цей електроліт забезпечує високу інтенсифікацію процесу цинкування. Світле, дрібнокристалічне щільне покриття отримують при режимі:  $t_{ел} = 35 \div 40^\circ C$  і  $D_k = 40 \div 50 A/дм^2$ .

У якості анодів застосовують стержні (пластини), виготовлені з електролітичного цинку. Цинкові електроди, інтенсивно розчиняючись, засмічують електроліт, тому їх поміщають в полотняні чохлаи.

Головними напрямками використання кислих електролітів є цинкування виробів простої форми, таких як: листи, стрічки, дріт, стержні, пластини та ін.

Цинк відкладається з ціанідних електролітів при високій катодній поляризації, особливо коли присутня значна кількість вільного  $CN$ . Порівняно з кислими електролітами без додаткових добавок, осад із ціанідних електролітів має більш дрібну зернистість і стабільнішу товщину. Вихід металу в ціанідних електролітах менше залежить від струму, ніж у кислих електролітах; він падає зі збільшенням густини струму (особливо різко, коли вміст вільного  $CN$  високий), що підвищує однорідність розподілу металу на катоді. Взагалі допустима щільність струму в ціаністих електролітах нижче, ніж у кислих.

У промисловості ціанідні електроліти використовуються для покриття компонентів різноманітної форми, як простих, так і складних. При значному заливанні сталевих деталей ціаністими електролітами (без специфічних добавок) після цинкування різко погіршуються їх механічні властивості: знижується пластичність і підвищується схильність сталі до руйнування. Тому не допускається електролітичне цинкування деталей зі сталі з межею міцності 1400 МПа і більше в ціаністих електролітах. Основним недоліком ціанідних електролітів є їх токсичність, яка пов'язана з випаровуванням синильної кислоти в процесі приготування і експлуатації електроліту.

Потенціали вивільнення  $Zn$  і стаціонарні потенціали на катоді більш негативні в пірофосфатних електролітах, ніж у кислих електролітах. Більш рівномірний розподіл металу на поверхні катода є результатом підвищеної катодної поляризованості та зменшення виходу  $Zn$  за струмом із збільшенням густини струму в цих електролітах. Крім того, температура,  $pH$  і концентрація

вільного  $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$  або  $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$  мають значний вплив на якість осадженого покриття.

Цинк міститься в аміачних електролітах у вигляді комплексного катіону аміаку  $Zn(NH_3)_n^{2+}$ , де  $n=2$  в кислому середовищі,  $n=4$  в лужному середовищі. Ці іони відновлюються при більш високому негативному потенціалі, ніж прості гідратовані іони, але зі збільшенням густини струму катодний потенціал змінюється менш різко, а поляризаційні криві стають менш вираженими, ніж у ціанідних і пірофосфатних електролітах. Аміачні електроліти мають більшу розсіювальну здатність, ніж основні кислотні електроліти (без додаткових добавок), але не таку високу, як ціаністи. В аміачних електролітах аноди розчиняються в робочому діапазоні щільності струму (еквівалент) із високим вихідним струмом.

Відомі електроліти комплексного цинкування. Вони складаються з електролітів, які були наповнені органічними речовинами, такими як трилонат, гліколь, етилендіамін, моноетаноламін і триетаноламін.

Цинкатні, лужні неціаністи, електроліти є дешевшою, простішою, стабільнішою та нетоксичною альтернативою ціаністим. Без додаткових добавок катодна поляризація в цинкових електролітах нижча і менш чутлива до концентрації цинку та лугу. У діапазоні допустимих густин струму вихід металу за струмом становить приблизно 95–98% і практично залишається постійним. Цей електроліт є найпростішим у застосуванні для покриття сталевих виробів через усі перераховані вище фактори в поєднанні з його низькою вартістю.

Оцинкованим деталям забезпечують пасивацію та освітлення для покращення антикорозійної стійкості. Цинкова поверхня піддається хімічній обробці в розчинах солей хромової кислоти з утворенням тонкої (0,5-0,6 мкм) хроматної плівки. Відновлення шестивалентного хрому на поверхні цинку є основною функцією процесу пасивації. Доведено, що механічні пошкодження поверхні деталі, наприклад подряпини, не спричиняють негативного впливу на захисні якості хроматної плівки.

Слабокислі електроліти є більш небезпечними, ніж ціанідні, якщо порівнювати електролітичні розчини з екологічної точки зору. Це прояснюється питанням використання та знешкодження технологічних відходів виробничих процесів. Ціанідні сполуки, які утворюються після цинкування, токсичні, але питання їх знешкодження успішно вирішуються. Після оцинковки деталей в слабокислих амонійних електролітах, промивні стічні води містять комплексні сполуки амонію з залізом, міддю, хромом і іншими металами. Ці комплекси мають міцний хімічний зв'язок і при нейтралізації перешкоджають виділенню гідроксидів. Знешкодження відходів після слабокислого процесу цинкування призводить до додаткових витрат. [10]

#### **1.4 Пасиваційна обробка оцинкованих поверхонь**

Оскільки цинк функціонує як анод у парі цинк-залізо та захищає сталь електрохімічно, цинкові покриття використовуються для запобігання корозії сталі. Цинк може утворювати захисні шари продуктів корозії в певних корозійних умовах, які також запобігають подальшому руйнуванню захисного покриття. Однак цинкові покриття швидко піддаються корозії в агресивній атмосфері та солоній воді промислових зон. Втрата захисту цинкового покриття призводить до корозії сталі в результаті руйнування покриття. Таким чином, цинкові покриття пасивують або піддають додатковій хімічній обробці шляхом короткочасного занурення в пасивуючі розчини, щоб запобігти корозії та зберегти зовнішній вигляд.

Процес нанесення тонкої оксидної плівки на поверхню деталі для надання як декоративних, так і антикорозійних якостей відомий як пасивація цинкових покриттів. Така плівка створює майже непроникний бар'єр для захисту від зовнішніх впливів і значно зменшує або усуває вплив корозії.

### 1.4.1 Хроматна обробка цинкових покриттів

Сьогодні пасивування цинкових покриттів у хроматних розчинах є найпопулярнішим методом підвищення їх стійкості до корозії в промислових умовах. Іони шестивалентного хрому відновлюються до тривалентних і метал частково розчиняється при взаємодії хроматів з цинком. Ці реакції викликають утворення захисної плівки на поверхні металу. Плівка забарвлена в жовтий або зелений колір і містить хромати цинку та хром, що надає їй райдужний блиск. Ці пасивуючі плівки значно покращують здатність металів протистояти корозії. Захисні властивості оцинкованих покриттів значно підвищуються, а також покращується їх зовнішній вигляд завдяки цьому виду обробки.

Цинкові покриття представлені широким діапазоном хроматних плівок, включаючи безбарвні, райдужні (жовті), оливкові та чорні, які відрізняються як за зовнішнім виглядом, так і за стійкістю до корозії.

Наявність розчинних сполук хрому в поверхневому шарі плівки, які діють як потужний інгібітор корозії цинку, і бар'єрні якості плівки, які в основному складаються з погано розчинних сполук хрому, є двома основними причинами захисних властивостей якісних хроматних плівок.

Здатність хроматних покриттів до «самовідновлення» є унікальною характеристикою. Коли хромовані продукти переміщуються в кошиках або під час інших транспортно-завантажувальних операцій, наприклад, дрібні пошкодження, особливо гострих країв, можуть статися на деталях під час виробництва. Коли плівка має невелике пошкодження поверхні, розчинні сполуки хрому взаємодіють із цинком, щоб частково відновити плівку. Так досягається «самовідновлення». Властива хроматним плівкам здатність до «самовідновлення» посилює їх захисні властивості.

Основними факторами, що визначають стійкість покриття до корозії, є:

- метод хромаксинга: на суспензіях або ротаційних установках (оскільки свіжонанесені плівки мають низьку механічну міцність і потребують дбайливого поводження, рекомендується проводити процес на суспензіях,

оскільки деталі не контактують одна з одною в процесі сушіння). Масове хромування застосовують до деталей роторних установок.

- товщина кінцевих плівок залежить від того, скільки часу тривають процеси хромування та промивання.

- кислотність і концентрація розчину.

- температура розчину пасивації та подальшого висихання хромованих цинкових покриттів. Температура ванн і повітря сушильної камери не повинна бути вище 40°C і 60°C відповідно. Більш сильне нагрівання спричиняє розтріскування хроматних плівок на цинкових покриттях, що призводить до різкого зниження стійкості до корозії.

- якість цинкового покриття, включаючи його хімічний склад, блиск, вміст шорсткості та глянець.

Щойно здобуті хроматні плівки мають м'яку текстуру і низьку механічну міцність. Через добу після висихання хроматні плівки тверднуть, стають гідрофобними і набувають стійкості до механічних впливів.

У літературі стверджується, що після хроматування оцинковані деталі зберігають у 3% розчині NaCl протягом 8-9 днів, тоді як на нехромованому металі осередки корозії починають проявлятися після 20 годин випробувань. На термін від одного до двох років плівки припиняють утворення продуктів корозії при відсутності механічних пошкоджень.

Хроматна пасивація є широко використовуваним методом електроосадження металу та обробки поверхні. Однак небезпечний шестивалентний хром є канцерогеном і забруднює навколишнє середовище з серйозними наслідками. Із зростанням свідомості збереження навколишнього середовища використання шестивалентного хрому було поступово обмежено. Як наслідок, створення низько- або нетоксичного матеріалу, який замінить процес пасивації хрому, є головним пріоритетом. Вирішення цієї проблеми стало актуальним після того, як у 2000 році була прийнята Європейська Директива ЄС 2000/53/ЕС, яка обмежила присутність сполук Cr(VI) у

конверсійних покриттях. У 2002 році до цієї директиви було внесено поправки, і з 2007 року більше не дозволяється містити Cr(VI) в покриттях, що використовуються в процесі виробництва автомобілів. Безсумнівно, пасивація без вмісту хрому буде важливою сферою досліджень у майбутньому.

Тому як альтернативу хроматним цинковим покриттям було запропоновано захисні плівки на основі тривалентного хрому, які також називаються «хромітними плівками». Ці плівки порівняно нешкідливі. У цих розчинах цинк взаємодіє з іонами водню. Основа пасивуючого покриття, Cr(III), утворюється, коли розчин стає лужним поблизу цинкової поверхні. Ці гідроксидні сполуки погано розчиняються. Це були сині або безбарвні плівки. Їх товщина та корозійна стійкість були лише за 12–24 години до білої корозії в камері соляного туману, що було менше, ніж у плівок, отриманих у розчинах, що містять шестивалентний хром.

Недостатня товщина конверсійних покриттів на основі тривалентного хрому до 0,1 мкм є причиною їх низької стійкості до корозії.

Лише невеликі кількості сполук Cr(VI) присутні в конверсійних покриттях, виготовлених із розчинів на основі Cr(III). У літературі повідомляється, що кількість сполук шестивалентного хрому в конверсійних покриттях, отриманих у розчинах пасивації від Atotech, не перевищує 1% [11].

#### **1.4.2 Силікатна обробка цинкових покриттів**

Молібдатова, вольфраматна, силікатна та органічна пасивація, пасивація сполуками рідкоземельних металів тощо – найпоширеніші теми в статтях про безхромову пасивацію в Україні та за кордоном. Переваги силікатної пасивації обмежуються синьо-білою пасивацією та включають низьку вартість, хорошу стійкість до корозії, стабільність пасиваційного розчину, прості технологічні операції та нетоксичність.

Технологічний процес складається з наступних етапів: полірування основи та промивання водою - знежирення - промивання водою - видалення іржі - промивання водою - нанесення цинку - промивання водою - сушіння.

Автори почали з низьковуглецевої сталі та перейшли до її гальванізації та пасивації, використовуючи як кислотні, так і лужні електроліти для цинкування.

Тестові стратегії. Неозброєним оком можна виявити наявність пасивної плівки, на якій може бути змішаний діапазон кольорів. Корозійну стійкість плівки оцінювали за допомогою нейтрального соляного спрею; чим довше з'являється іржа, тим сильніша стійкість до корозії.

Склад розчину для пасивації, г/л:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (плівкоутворюючий компонент)	20 – 40
$\text{H}_2\text{SO}_4$	25
$\text{H}_2\text{O}_2$	25
$\text{CuSO}_4$ (кольорова плівкоутворююча добавка)	0,06 – 0,15
pH розчину:	1,8 – 2,5

Тривалість часу пасивації: 75 с.

Пошук оптимальної концентрації  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  переважно плівкоутворювача. Основною сіллю в утворенні плівки є  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Ханке Пінг досліджував склад, валентний стан елементів і стійкість до корозії конверсійної плівки, яка розвивалася на цинковому покритті. Дослідження показують, що стійкість силікатної пасивної плівки до корозії така ж, як і хроматної плівки. Оскільки Zn присутній на поверхні плівки у вигляді  $\text{ZnS}$ , а  $\text{SiO}_3^{2-}$  присутній у самій плівці у вигляді міцел  $\text{SiO}_2$ , які координують  $\text{Zn}^{2+}$ , утворюючи захисну плівку. Згідно з результатами досліджень, пасивна плівка демонструє гарний зовнішній вигляд і високу корозійну стійкість при концентрації близько 0,141 моль/л  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Зі зниженням концентрації силікату поверхня плівки жовтіє, а її здатність утворювати плівку зменшується. З іншого боку, низька корозійна стійкість і

нерівна поверхня плівки є результатом раптового збільшення концентрації силікату [12].

Корозійна стійкість силікатної пасивної плівки та хроматної плівки майже однакова, оскільки анодний потенціал силікатної плівки значно нижчий, ніж у чистого цинкового покриття.

Вплив концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  розчину пасивації на плівку конверсії. За словами авторів, біла іржа розвивається після 87 годин витримки зразка в камері соляного туману при концентрації 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Плівка стає жовтою і втрачає здатність протистояти корозії, коли концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  перевищує 0,1 моль/л. Різнокольорова пасивна плівка продемонструвала низьку корозійну стійкість, коли  $\text{H}_2\text{O}_2$  взагалі не використовувався [13].

Концентрація  $\text{H}_2\text{O}_2$  в розчині впливає на процеси окислення і розпаду органічних речовин. Зазвичай утворюються світлий шар, але високі концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  все ще можуть утворювати різнокольорові плівки.

Одним із видів кольорової плівкоутворюючої добавки є  $\text{CuSO}_4$ . Якщо  $\text{CuSO}_4$  не додається, утворюється прозора пасивна плівка; однак зовнішній вигляд і стійкість до корозії пасивної плівки можна значно змінити, додавши невелику кількість  $\text{CuSO}_4$ .

Як показано в [12],  $\text{CuSO}_4$  (0,1 г/л) не тільки робить пасивну плівку привабливою, але й значно посилює стійкість плівки до корозії. Тим не менш, поверхня пасивної плівки стає туманною, її колір світлішає, а стійкість до корозії значно знижується в міру подальшого зростання вмісту  $\text{CuSO}_4$ . У результаті 0,1 г/л має бути ідеальним рівнем для добавки  $\text{CuSO}_4$  [12].

Силікатні розчини дають однорідні, щільні, гладкі пасивні плівки без дефектів і тріщин, що робить їх придатними для використання як в якості декоративних, так і захисних покриттів.

### 1.4.3 Пасивація в розчинах з додаванням оксоаніонів

Альтернативною хроматам і силікатам можуть бути оксоаніони перехідних металів, зокрема молібдатів [14]. З огляду на те, що молібден і хром є найбільш схожими елементами періодичної таблиці, не дивно, що молібдати вважалися життєздатною заміною хроматів у пасивації гальванічного цинку [14].

На відміну від хроматних конверсійних покриттів, молібдатові конверсійні покриття продемонстрували менш надійні захисні якості.

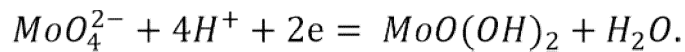
Низькі блокуючі властивості компонентів і нижчі інгібуючі властивості іонів молібдату через їх слабші окисні властивості, ніж іони хромату, пов'язані з недостатньою корозійною стійкістю плівок молібдату порівняно з плівками хромату.

Умови формування і стан поверхні цинку визначають склад молібдатних покриттів, які мають аморфну структуру, що нагадує структуру хроматних. Однак хімічний склад молібдену набагато багатший і складніший, ніж у хрому. Молібден утворює різні поліоксосополики як у твердій фазі, так і в розчині [14].

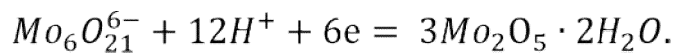
Залежно від рН середовища та загальної кількості молібдат-іонів у розчині Мо (VI) може існувати в розчині у вигляді різноманітних іонів. Відбувається поступовий перехід від мономолібдату  $\text{MoO}_2\text{-4}$  до полімолібдатів із падінням рН і підвищенням загальної концентрації молібдену в розчині. Щодо того, яка форма іонів молібдату є більш поширеною в розчині, в літературі немає чіткого консенсусу. Таким чином, тримолібдат-іони  $\text{Mo}_3\text{O}_4\text{-11}$  є переважаючими формами в слабкокислому середовищі ( $4,5 < \text{pH} < 6$ ), а гексамолібдат-іони  $\text{Mo}_6\text{O}_6\text{-21}$  є переважаючими формами в кислому середовищі ( $1,5 < \text{pH} < 4,5$ ), згідно з атласом Пурбе. електрохімічних рівноваг [14].

Пасивні покриття з молібдату утворюються в кислому середовищі за механізмом, подібним до хроматного. Дві первинні реакції протікають

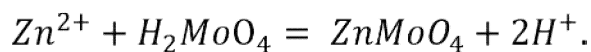
паралельно, утворюючи конверсійне покриття. Розчинення цинку, викликане іонами водню, і утворення молекулярного водню є першою реакцією. Другою основною реакцією є відновлення сполук Мо(VI) на катодних ділянках і створення сполук зі зниженим рівнем окислення молібдену. Гідратований оксид  $MoO_2$ , який також відомий як  $MoO(OH)_2$ , є первинним продуктом відновлення і, як вважають, найчастіше переходить до Мо(IV):



Вважається, що гідратований оксид молібдену (V) утворюється при відновленні до Мо (V) у кислому середовищі:



Також передбачається, що молібдат цинку утворюється в складі молібдатної плівки:



При підвищенні концентрації  $MoO_4^{2-}$  і зниженні рН розчинів процес відновлення молібдату протікає швидше. Виходячи з цих положень, можна зробити висновок, що підкислення розчину повинно прискорити розвиток плівки на цинку. Однак у кислих розчинах можливе широке травлення цинкової основи. Ми можемо зробити висновок із дослідження того, як рН розчину впливає на утворення плівок, що нижчий рН збільшує швидкість утворення КП, але знижує їхнє зчеплення з основою.

Бажано підтримувати робочі значення рН в межах 3-6 [15].

Тому колір КП можна змінити, змінюючи тривалість процесу пасивації та рН розчину. Результати дослідів свідчать, що пасивація в розчинах молібдату натрію відбувається поетапно. Плівки демонструють синій колір через 10 секунд, золотистий колір через 20 секунд і темно-золотистий колір з рожевими плямами по краях зразків через 30 секунд. Причина такого зміни кольору полягає в тому, що під час пасивації на поверхні цинкового покриття один за одним утворюються різні продукти.

Наступні результати спостерігалися у зразках, взятих із розчинів молібдату амонію при рН 4,4 і 3,15 (час пасивації 10, 20 і 30 с) у розчині 6 г/л NaCl через 40 годин: локалізована корозія, що призводить до точкових утворень у цинку шар.

Покриття все ще мають той самий блиск і колір.

Зразки (рН 2,5, час пасивації 30 с) після випробувань у розчині NaCl 6 г/л (20 годин) - корозією уражені лише краї зразків. І колір, і блиск однакові.

Молібдатні покриття при нанесенні відразу після пасивації мають високу адгезію до основи, їх можна промивати струменем води та висушувати фільтрувальним папером, на відміну від хроматних покриттів, які потребують витримки від 24 до 48 годин для повного затвердіння і повного затвердіння. прилягати до основи [15].

Досліджено альтернативу хроматним покриттям для оцинкованої сталі: ванадатні конверсійні покриття на цинку. Представлено спосіб пасивування оцинкованої сталі без використання хрому з використанням метаванадату амонію як інгібітора корозії.

Точний механізм, що лежить в основі здатності ванадатів пригнічувати корозію цинку, ще не повністю визначений. Помічено, що ванадати уповільнюють анодні реакції розчинення цинку в 0,1 М NaCl, а також катодні реакції відновлення кисню. Адсорбовані поліванадати можуть утворюватися, коли Zn піддається впливу розчину NaCl протягом тривалого періоду часу, коли  $\text{NaVO}_3$  присутній на поверхні; пасивні плівки, що складаються з  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , які утворюються на поверхні Zn у водному розчині NaCl, стабілізуються при короткочасній експозиції [15].

Для підвищення захисних властивостей конверсійних покриттів до розчину можна додавати добавки, що містять іони перехідних металів.

Звичайні металеві покриття можуть мати механічну міцність і стійкість до зношування, а також стійкість до корозії завдяки технології наноелектроосадження. Це також дешевий, простий у використанні метод, який

легко ремонтувати. Згідно з попередніми дослідженнями, твердість нанокристалічного цинкового покриття в п'ять-вісім разів перевищує твердість крупнозернистого цинкового покриття. Коефіцієнт зношування у морській воді та атмосфері становить приблизно 1/39 та 1/24 від коефіцієнта зносу крупнозернистих цинкових покриттів [16]. Експерименти Юссефа та Муралідхара та інших показують, що в розчинах NaOH і NaCl, відповідно, корозійна стійкість нанокристалічного цинкового покриття лише вдвічі вища, ніж у традиційного крупнозернистого цинкового покриття.

Оскільки під час корозії навколишнього середовища на покритті з нанокристалічного цинку утворюється плівка, покращення стійкості цинкового покриття до корозії шляхом зменшення розміру зерна від мікророзміру до нанорозміру пов'язане із захистом від корозії. Пасивні плівки все ще мають вищу стійкість до корозії, ніж природні шари продуктів корозії.

З причин, згаданих вище, технологія пасивації без хрому в поєднанні з наноелектроосадженням є перспективною заміною пасивації шестивалентного хрому. Попередні дослідження показали, що спільне застосування наноелектроосадження та пасивації без вмісту хрому підвищило стійкість оцинкованої сталі до корозії та подряпин, перевершуючи сумарний ефект цих двох процесів окремо.

Шляхом електроосадження дрібнодисперсного кристалічного осаду поліакриламід (1 г/л) в сульфатному електроліті ( $ZnSO_4$  – 100 г/л,  $H_2BO_3$  – 20 г/л) імпульсним зворотним струмом вуглецеву сталь покривають нанокристалічним цинком. Щільність струму катодного періоду 3А/дм<sup>2</sup>, щільність струму анодного періоду 0,3А/дм<sup>2</sup>, тривалість катодного та анодного періодів відповідно 100 і 10 мс, шпаруватість 20%, час осадження 60 хв. . Після електроосадження покриття негайно піддається пасивації без вмісту хрому при кімнатній температурі після промивання в деіонізованій воді.

$Na_2MoO_4$  (0,85 г/л),  $TiCl_3$  (10 мл/л),  $Na_2SiO_3$  (18 г/л) і  $H_3PO_4$  1,8 мл/л є основними солями, які постачають іони металів, необхідні для реакцій утворення плівки в пасиваційному розчині. Крім того,  $H_2O_2$  (48 мл/л),  $HNO_3$

(2,8 мл/л) і NaF (0,4 г/л) є промоторами, які покращують якість пасивної плівки, а H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,8 мл/л) діє як рН регулятор. 25 секунд становив період пасивації [17].

Оскільки нанокристалічний цинк має дуже високу щільність меж зерен, він працює виключно добре, якщо на нього нанесено пасивне покриття без вмісту хрому. Це сприяє поширенню реакції пасивації, зміцненню зв'язку між покриттям і пасивною плівкою та сприянню створенню більш стабільної пасивної плівки з кращими якостями.

#### **1.4.4 Пасивні шари на основі сполук титану та рідкоземельних металів**

Протягом багатьох років у наукових журналах публікувалися звіти про альтернативні плівки без вмісту хрому на основі сполук цирконію, сполук титану та рідкоземельних металів. Етапи створення плівок на основі титану описані нижче.

Металевою підкладкою були диски з оцинкованої вуглецевої сталі. Цинк наносили гальванічним способом із застосуванням глітероутворюючих добавок на слабокислий хлоридний електроліт ( $j_k = 1,5 \text{ А/дм}^2$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , рН 4,6, товщина покриття – 7 мкм).

Конверсійні покриття, що містять титан, наносять за допомогою розчину, який містить (ммоль/л)[18]:

TiCl<sub>3</sub> – 3,9

H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – 17,0 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> –

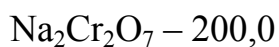
53,0 оксолатна

кислота – 7,9 рН

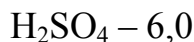
2,5

T = 50°C. Час осадження становить в межах від 20 до 300 с.

Властивості зразків пасивованих сполуками титану порівняні з хроматними зразками. Процес хроматування проводиться у ванні, що має наступний склад (г/л) [18]:



$$T = 25^\circ\text{C}, t = 30 \text{ c}$$



Під час трибологічних випробувань було виявлено, що зовнішні конверсійні покриття впливають на загальну зносостійкість системи для цинкового покриття та конверсії. Після 20 секунд осадження зразок Ti20 продемонстрував максимальну зносостійкість, перевершуючи зразок хроматної плівки більш ніж у чотири рази. Тим не менш, зносостійкість знижується зі збільшенням часу нанесення.

Під час «тестів на подряпини» було виявлено, що зразки  $\text{Ti}^{3+}$  і  $\text{Cr}^{6+}$  демонструють помітно більше розтріскування покриття, ніж інші зразки. Іншими словами, результати тесту на подряпини, проведеного на покриттях, вказують на те, що причиною зниження зносостійкості є недостатня адгезія. Таке зниження адгезії пов'язане з розтріскуванням покриттів під деталлю [18].

Відомі також композитні плівки на основі епоксидних смол. Фосфомолібдат використовується як інгібітор корозії, органічний силан як ущільнювач, а епоксидна смола як плівкоутворювач. Значні переваги приносять використання епоксидної смоли на водній основі як сполучного матеріалу, включаючи чудову адгезію, високу стійкість до корозії та відсутність забруднюючих летючих органічних розчинників. Наявність добавок забезпечує стабільність розчину пасивації при використанні та зберіганні, дисперсність наповнювача та ін. Конверсійна плівка, утворена фосфомолібдатом, має високу адгезію до основного металу та підвищує корозійну стійкість покриття.

Композитний розчин для пасивації складається з двох компонентів: це компонент А, який містить 100 мл/л розчину фосфомолібдату, виготовленого з 150 г/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  і 25 г/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , епоксидної смоли на водній основі, тобто 250 мл/л., вінілтриетилорексисилан 60 мл/л та поверхнево-активні речовини

(SDS + OP-10) 5 г/л + 15 г/л; Компонент В – затверджувач, який становить 175 мл/л модифікованого аміну (LJ810) [19].

Процедура приготування пасиваційного розчину така: Компонент А поміщають у міксер з термостатом і перемішують протягом трьох годин при тридцяти градусах Цельсія. Після цього додається порція компонента Б, і суміш перемішується п'ятдесят-шістдесят хвилин при кімнатній температурі.

Процес пасивації передбачає занурення оцинкованих деталей у розчин на 60 хвилин при 25 °С, а потім їх сушіння протягом 40 хвилин при 80 °С.

Результати експериментів. Оцинкована сталь має площу корозії, яка перевищує 50% після 6 годин витримки в камері з нейтральним соляним туманом, і повне корозійне покриття оцинкованої пластини через 12 годин.

Тим не менш, корозія композитного зразка не починається протягом 48 годин, а після 72 годин у камері соляного туману зона корозії становить лише 3%, що недалеко від хроматної плівки (2%). Відповідно до критеріїв, які використовуються для оцінки результатів випробування на корозію, рівень корозії композитного зразка після 72 годин випробування становить менше 5%, що відповідає промисловим стандартам. Це свідчить про те, що корозійна стійкість композитного зразка співмірна зі зразком хромату.

Композитна пасивна плівка має хорошу компактність і в основному складається з С, О, Si, Р, Мо та Zn. Крім того, плівка діє як бар'єр для запобігання проникненню води, кисню та інших корозійних речовин із зовнішнього світу всередину оцинкованого листа [19, 20].

## РОЗДІЛ 2 Експериментальна частина

### 2.1 Електроліти та електроди

Дослідження по впливу добавок до складу електроліту цинкування та режимів осадження на структуру та якість цинкового покриття проводилися у електролітах наступних складів.

Таблиця 2.1

Склади електролітів використаних для проведення досліджень

№ Електроліту	Найменування сполук	Концентрація, г/л	Режим роботи
1	ZnO	15	t, °C – 18-25
	NaOH	140	i, A/дм <sup>2</sup> – 1-4
2	ZnO	15	t, °C – 18-25
	NaOH	140	i, A/дм <sup>2</sup> – 1-4
	Поліетиленполіамін	2	
3	ZnO	15	t, °C – 18-25
	NaOH	140	i, A/дм <sup>2</sup> – 1-4
	Тіосечовина	0,9	
4	ZnO	15	t, °C – 18-25
	NaOH	140	i, A/дм <sup>2</sup> – 1-4
	Гліцин	1	
5	ZnO	15	t, °C – 18-25
	NaOH	140	i, A/дм <sup>2</sup> – 1,5-
	Поліетиленполіамін	2	2,5
	Тіомочевина	0,9	

*Приготування електролітів для цинкування зразків:*

Для приготування розчинів, використовувалися реактиви класифікації

«тех.»

Приготування елетролітів здійснювали наступним чином.

Для приготування 1 літра електроліту, потрібно термостійку колбу, об'ємом на 1 літр, залити 250мл дистильованої води. Окремо потрібно зробити наважку реактиву NaOH у кількості 140г використовуючи електронні ваги, похибка у вагах допустима. Далі отриману наважку NaOH розчиняли у термічній колбі з дистильованою водою, наважку додавали невеликими порціями потроху перемішуючи розчин круговими обертами на столі. Після отриманий розчин нагрівають, використовуючи електроплитку, до температури 70-80 °С і додавати невеликими порціями наважку ZnO, також окремо відміряну на електронних вагах у кількості 15г, при перемішуванні скляною паличкою до повного її розчинення. До отриманого розчину додати ще 250мл води і охолодити до температури 30°C. Окремо розчинити у гарячій воді добавки, поліетиленполіамін, тіомочевину або гліцин, і додати у колбу. Довести колбу до заданого об'єму.

Після приготування розчин відфільтровували й пропрацьовували на чорнових катодах, при густині струму 2 А/дм<sup>2</sup> протягом 3-5 годин.

Такі операції повторювали для приготування розчинів без добавки, з тіомочевиною, з ПЕПА й з гліцином, а також і для фінальної конфігурації добавок.

#### *Електроди:*

Для нанесення цинкового покриття з досліджуваних модифікацій елетроліту, були використані розчинні цинкові аноди із вмістом цинку від 99,8% до 99,9%.

У експериментах для дослідження структури та якості цинкового покриття, було використано маловуглецеву сталь марки 08кп.

Хімічний склад сталі відповідно до ДСТУ 7809 наведено нижче.[21]

## Склад сталі 08кп відповідно до ДСТУ

Компонент	Склад, %
Вуглець	0,05-0,12
Кремній	$\leq 0,03$
Марганець	0,25-0,5
Нікель	$\leq 0,3$
Сірка	$\leq 0,035$
Фосфор	$\leq 0,03$
Хром	$\leq 0,1$
Мідь	$\leq 0,3$

*Підготовка сталевих зразків:*

Для проведення дослідів використовували сталеві пластини товщиною 0,8 мм і робочою поверхнею 10 см<sup>2</sup>.

Пластину сталі товщиною 0,8 мм розрізали на зразки розмірами 5x2 см.

Зразки занурювалися до робочого електроліту лише на половину, так щоб робоча поверхня становила 10 см<sup>2</sup>

Перед нанесенням цинкового покриття зразки готували наступним чином:

1. Ретельно механічно зачищали наждачним папером;
2. Ретельно промивали спочатку у холодній проточній воді а після у дистильованій;
3. Знежирювали й протравлювали у розчині хлоридної кислоти протягом 5 хв;
4. Ретельно промивали спочатку у холодній проточній воді а після у дистильованій;
5. Просушували зразки фільтрувальним папером;

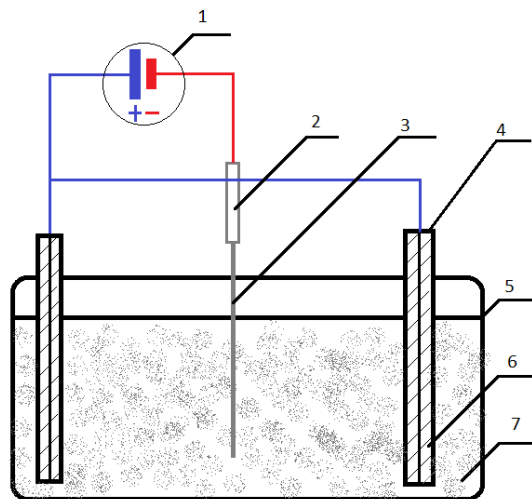
6. Зважували на аналітичних терезах марки ВЛР-200 із точністю до 0,0002г;
7. Проводили активацію поверхні зразка занурюючи його до розчину хлоридної кислоти;
8. Ретельно промивали дистильованою водою;

## 2.2 Нанесення цинкового покриття

Після підготовчих операцій проводили електроосадження цинку, попередньо розрахувавши робочу силу струму, виходячи з робочої площі зразка. Для нанесення цинкового покриття використовували комірку з оргскла, в якій було розташовано два цинкові аноди марки АЦ1.

Цинкове покриття осаджували при кімнатній температурі на попередньо підготовлені сталеві зразки при густині струму 1; 1.5; 2; 2.5; 3; 3.5 та 4 А/дм<sup>2</sup>. Товщина цинкового покриття складала 15 мкм. Після проведення електролізу пластини промивали дистильованою водою та сушили теплим повітрям.

Схема обладнання для гальванічного цинкування наведена на Рис. 2.1.



1 – джерело струму; 2 – тримач; 3 – катод, сталевий зразок; 4 – аноди, розчині аноди марки АЦ1; 5 – ванна; 7 – робочий електроліт;

Рисунок 2.1. – Електрична схема для гальванічного осадження цинку.

## 2.3 Поляризаційні вимірювання

Поляризаційні вимірювання здійснювали за допомогою потенціостата. Швидкість розгортки потенціалу становила 10 мВ/с. Поляризаційні криві записував комп'ютер із подальшою обробкою.

Для проведення вимірювань застосовували стандартну трьохелектродну електрохімічну комірку з об'ємом робочого розчину 150 мл.

Підготовка зразків проводилась наступним чином:

- лакування з обох боків робочої поверхні, з некритою поверхнею у вигляді квадрата 1x1 см з одного боку;
- промивання дистильованою водою;
- сушіння гарячим повітрям.

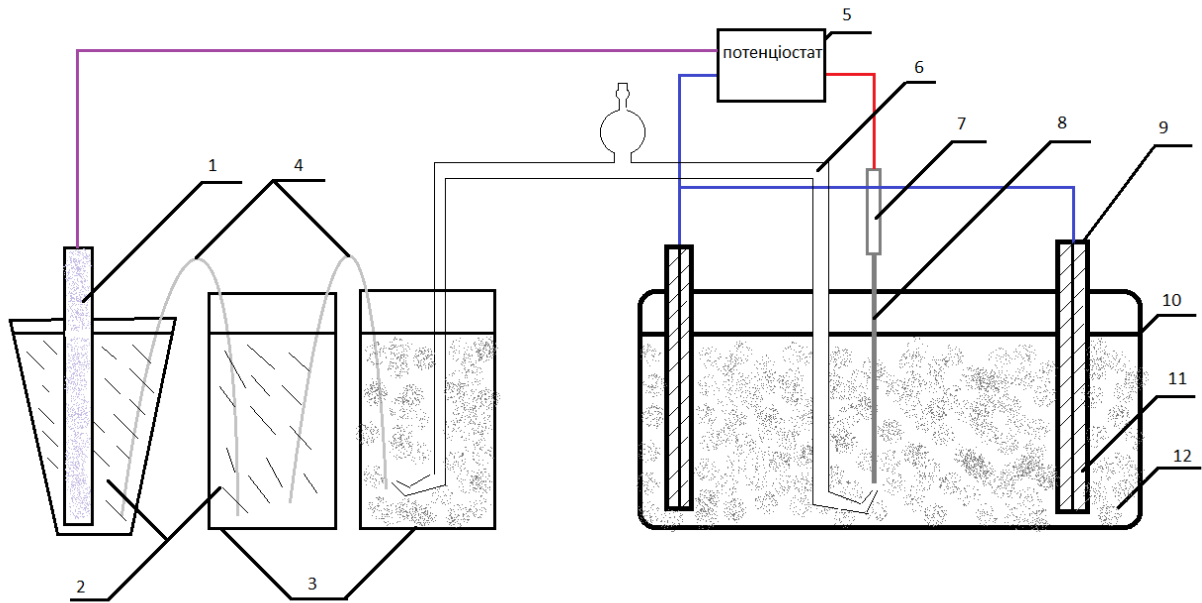
Після висушування зразок занурювали в досліджуваний розчин та витримували біля 2 хвилин до встановлення стаціонарного потенціалу, після чого знімали поляризаційну криву.

Робочі електроди являли собою сталь та цинк. В якості електроду порівняння використовували ртутно-окисний електрод.

Катодні та електроліні криві були зняті в електролітах № 1,2,3.

Перед зняттям кривих на електрод наносили цинкове покриття товщиною – 15 мкм.

Зняття кривих проводилися із використанням потенціостату PGStat 500, котрий виконував роль джерела струму, паралельно знімаючи показники. Дані у реальному часі оцифровувалися на під'єднаному комп'ютері через спеціалізовану утиліту для використання PGStat 500.



1 – електрод порівняння; 2 – розчин натрій гідроксиду; 3 – стакани; 4 –містки з фільтрувального папіру; 5 – потенціостат; 6 – ключ; 7 – кріплення катоду; 8 – робочий катод; 9 – кріплення аноду; 10 – робоча ванна; 11 – робочий анод; 12 – робочий електроліт.

Рисунок 2.2 – Схема установки для зняття поляризаційних кривих.

## 2.4 Корозійні випробування

Корозійну стійкість нанесених захисних безхроматних шарів визначали шляхом занурення та витримки зразків протягом семи діб в розчині 3%-хлориду натрію. У розчин було занурено зразок із чистим цинковим покриттям та зразком, що додатково пройшов пасиваційну обробку. Данним експериментом перевірялися загальні антикорозійні властивості а також ефективність нанесеної пасиватором плівки. Фото зразків було зроблено на початку експерименту, на його середині та в кінці за перших ознак корозії сталі.

## РОЗДІЛ 3 Результати та їх обговорення

### 3.1 Визначення оптимального складу електроліту цинкування та режиму електроосадження з нього покриттів.








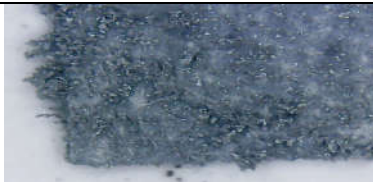
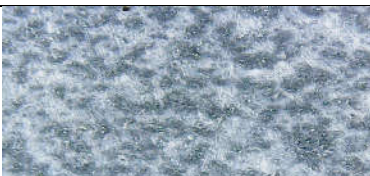


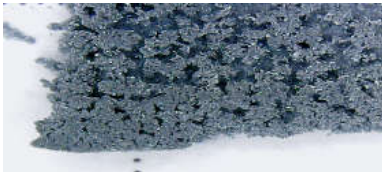
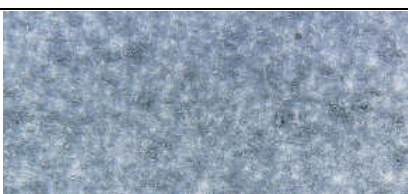
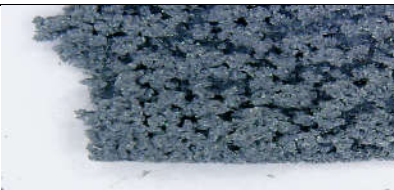
Неціаністі електроліти, виготовлені з цинку та лугу, дешевші, простіші у використанні, більш стабільні та нетоксичні, ніж ціаністі електроліти. У цинкових електролітах катодна поляризація менш чутлива до концентрації цинку та лугу за відсутності додаткових добавок. Вихід металу за струмом становить приблизно 95–98% і є практично постійним у діапазоні допустимих густин струму. Завдяки всім перерахованим вище перевагам і низькій вартості цей електроліт є найліпшим у застосуванні для покриття сталевих виробів.

Для даної магістерської дисертації як прототип для досліджень було обрано стандартний цинкатний, лужний не ціаністий, електроліт цинкування (табл.2.1, електроліт №1).

При нанесенні покриттів з неціаністого лужного електроліту без добавок, покриття із більшою рівномірністю та щільністю були отримані за густини струму у межах від 1-2 А/дм<sup>2</sup>(табл.3.1). Це підтверджують і знімки отримані за наближення x500 за допомогою мікроскопа.

Таблиця 3.1.

Зображення цинкових покриттів із  $\times 500$  збільшенням отриманих з електроду без добавок.

Електроліт №1		
Режим роботи	Фото з середини зразка	Фото кутового сегмента
$i=1\text{A}/\text{дм}^2$ 60хв		
$i=1,5\text{A}/\text{дм}^2$ 45хв		
$i=2\text{A}/\text{дм}^2$ 30хв		
$i=2,5\text{A}/\text{дм}^2$ 24хв		
$i=3\text{A}/\text{дм}^2$ 20хв		
$i=3,5\text{A}/\text{дм}^2$ 17хв		
$i=4\text{A}/\text{дм}^2$ 15хв		






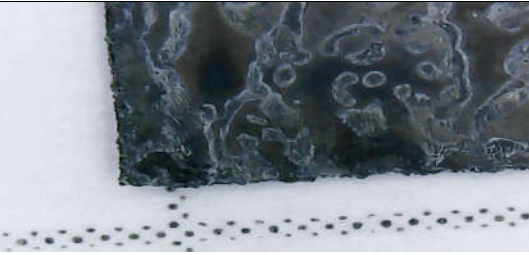


Із отриманих зображень осадів отриманих з електроліту без добавок, можна побачити, що за невеликих густин струму, отриманий осад був







дрібнозернистим із невеликими утвореннями дендритів, а з підвищенням густини струму спостерігається активне утворення дендритів. Характерно різниця спостерігається на кутовому сегменті.

Введення у розчин добавки поліетиленполіамін призводить до покращення структури покриття. У данному випадку підвищення густини струму призвело до появи так званих нагарів.

Таблиця 3.2

Зображення цинкових покриттів із  $\times 500$  збільшенням отриманих з електроду з добавкою поліетиленполіамін (ПЕПА).

Електроліт №2		
Режим роботи	Фото з середини зразка	Фото кутового сегмента
$i=1\text{A}/\text{дм}^2$ 60хв		
$i=1,5\text{A}/\text{дм}^2$ 45хв		
$i=2\text{A}/\text{дм}^2$ 30хв		
$i=2,5\text{A}/\text{дм}^2$ 24хв		







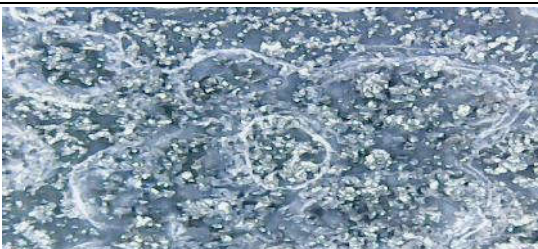
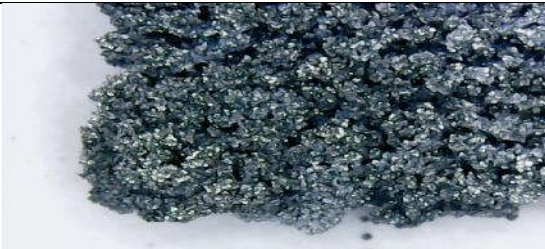
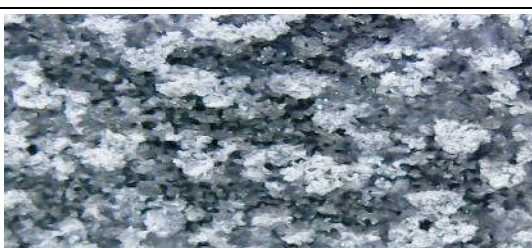

$i=3\text{A/дм}^2$ 20хв		
$i=3,5\text{A/дм}^2$ 2 17хв		
$i=4\text{A/дм}^2$ 15хв		

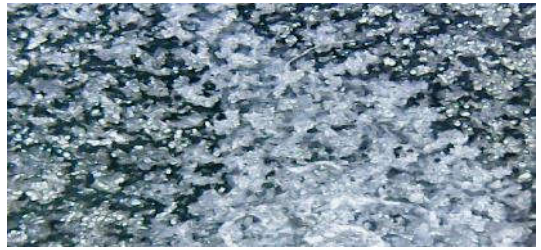



Із зображення осадів отриманих з електроліту із добавкою поліетиленполіамін, можна побачити, що отриманий осад дрібнозернистий, без дендритів. Проте покриття втратило металевий колір й характерний блиск металу, замість них спостерігається бліде жовто-сіре забарвлення з сірими плямами.

Добавка тіосечовини сприяла отриманню пористого, губчатого покриття. Із підвищенням густини струму структурна якість осаду погіршувалася. Допустимий діапазон роботи складає  $1\text{ A/дм}^2$  та  $1.5\text{ A/дм}^2$ .

Таблиця 3.3

Зображення цинкових покриттів із  $\times 500$  збільшенням отриманих з електроліту з добавкою тіосечовина.

Електроліт №3		
Режим роботи	Фото з середини зразка	Фото кутового сегмента
$i=1\text{A}/\text{дм}^2$ 60хв		
$i=1,5\text{A}/\text{дм}^2$ 45хв		
$i=2\text{A}/\text{дм}^2$ 30хв		
$i=2,5\text{A}/\text{дм}^2$ 24хв		
$i=3\text{A}/\text{дм}^2$ 20хв		

$i=3,5\text{A/дм}^2$ 2 17хв		
$i=4\text{A/дм}^2$ 15хв		

Із зображення осадів цинку отриманих з електроліту із добавкою тіосечовина, можна побачити, що за низької густини струму було отримано дрібнозернистий й трохи блискучий осад, з утвореними легкими дендритами на кутових сегментах. Проте за високих густин струму отриманий осад майже повністю складається із дендритів, підвищення густини струму призводить до ще більшого наростання дендритів. Хоч слід зауважити, що отриманий осад відрізнявся легким блиском.

Також у роботу в якості добавки випробувано гліцин. Отриманий осад сильно відрізнявся по якості. Головним чином густина струму не мала впливу на закономірність його осадження.

Таблиця 3.4

Зображення цинкових покриттів із  $\times 500$  збільшенням отриманих з електроду з добавкою гліцину.

Електроліт №4		
Режим роботи	Фото з середини зразка	Фото кутового сегмента
$i=1\text{A}/\text{дм}^2$ 60хв		
$i=1,5\text{A}/\text{дм}^2$ 45хв		
$i=2\text{A}/\text{дм}^2$ 30хв		
$i=2,5\text{A}/\text{дм}^2$ 24хв		
$i=3\text{A}/\text{дм}^2$ 20хв		
$i=3,5\text{A}/\text{дм}^2$ 17хв		



Із зображень осадів отриманих з електроліту із добавкою гліцин, можна побачити, що спочатку осад був дрібнозернистим, без дендритів, проте із вираженими нагарами на краях зразка. Надалі із підвищенням густини струму, на отриманому осаді спостерігалася прогресія утворення дендритів, яка досягла свого піку на  $3\text{A}/\text{дм}^2$  після чого їх кількість різко зменшилася, це можна пов'язати із заниженою розсіювальною здатністю й неможливістю іонів металу формувати шар покриття за високих густин струму.

### 3.2 Розрахунки виходу за струмом

При  $2\text{ A}/\text{дм}^2$  осаджується  $1\text{мкм}$  за  $2\text{хв}$

$$S = 2 \cdot 2 \cdot 2.5 = 10\text{ см}^2 = 0,1\text{ дм}^2$$

$$\Delta m_{\text{теор}} = k_{e/x} \cdot I \cdot \tau = 1,22\text{ Г}/\text{А} \cdot \text{год} \cdot 0,2\text{ А} \cdot 0,5\text{ год} = 0,122\text{Г}$$

Результати розрахунків виходу за струмом для різних випадків.

№ зразка	$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$I$ , А	$m_1$	$m_2$	Вс, %
1.1	1	0,1	1,5377	1,6526	94,18
1.2	1,5	0,15	1,5703	1,688	96,48
1.3	2	0,2	1,5969	1,6959	81,14
1.4	2,5	0,25	1,6126	1,7064	76,89
1.5	3	0,3	1,5986	1,6652	54,59
1.6	3,5	0,35	1,574	1,6409	54,83
1.7	4	0,4	1,625	1,6901	53,36
2.1	1	0,1	1,5897	1,6779	72
2.2	1,5	0,15	1,5671	1,6779	88,77
2.3	2	0,2	1,6564	1,7654	89,34
2.4	2,5	0,25	1,5431	1,6492	86,96
2.5	3	0,3	1,6308	1,7282	79,84
2.6	3,5	0,35	1,6382	1,7437	86,78
2.7	4	0,4	1,7181	1,8189	82,62
3.1	1	0,1	1,5966	1,7028	88,36
3.2	1,5	0,15	1,595	1,6837	72,7
3.3	2	0,2	1,5745	1,6928	96,97
3.4	2,5	0,25	1,5983	1,707	89,1
3.5	3	0,3	1,529	1,6416	92,3
3.6	3,5	0,35	1,6352	1,7517	95,49
3.7	4	0,4	1,5938	1,7124	97,21

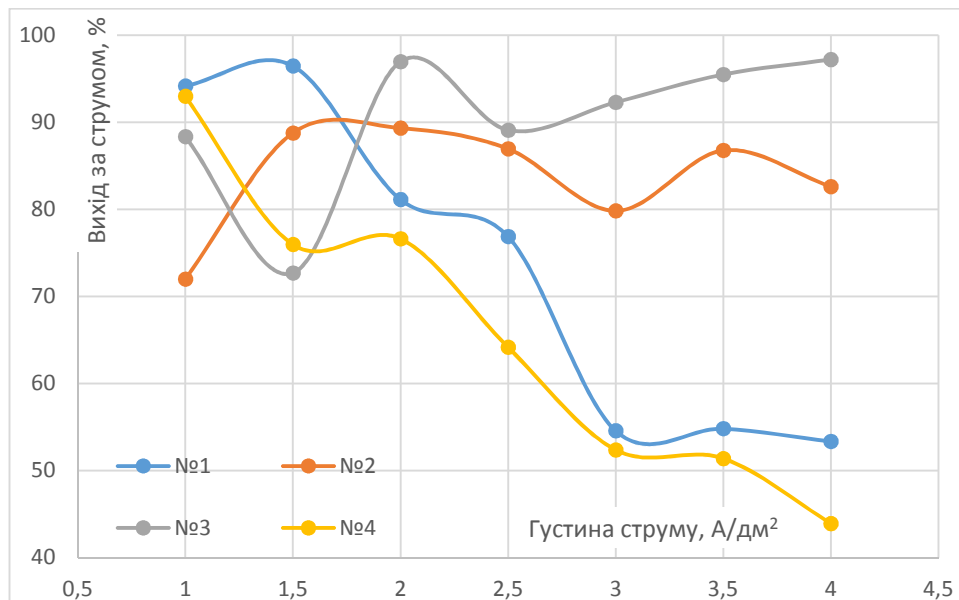


Рисунок 3.1 – Залежність виходу за струмом від густини струму, для різних електролітів.

З отриманих результатів можна зробити висновок, додавання добавок до розчину, сприятливо вплинуло на осадження цинку на усіх густинах струму. Електроліт без добавок із підвищенням густини струму осадження, демонструє зниження маси осадженого металу, це можна пояснити недостатньою розсіювальною здатністю електроліту. Добавки в свою чергу вирішують дану проблему. Окрім добавки гліцину, з отриманих результатів можна зробити висновок, що додавання добавки до електроліту цинкування призводить до зменшення маси осадженого металу, певно причиною може слугувати те, що наявність добавки у складі електроліту знижує його розсіювальну здатність. Подальше дослідження добавки гліцину для лужного неціаністого електроліту цинкування не є доречним, оскільки не має перспективи для покращення якості цинкового осаду.

### 3.3 Поляризаційні вимірювання

Для вивчення електрохімічної поведінки електроліту цинкування було одержано катодні і анодні поляризаційні залежності для вивчених електролітів.

Найкращі за якістю покриття, були отримані у діапазоні 1-2 А/дм<sup>2</sup>, як результат показовими є данні для 2 А/дм<sup>2</sup>. Для ознайомлення із усіма отриманими даними див. додаток А.

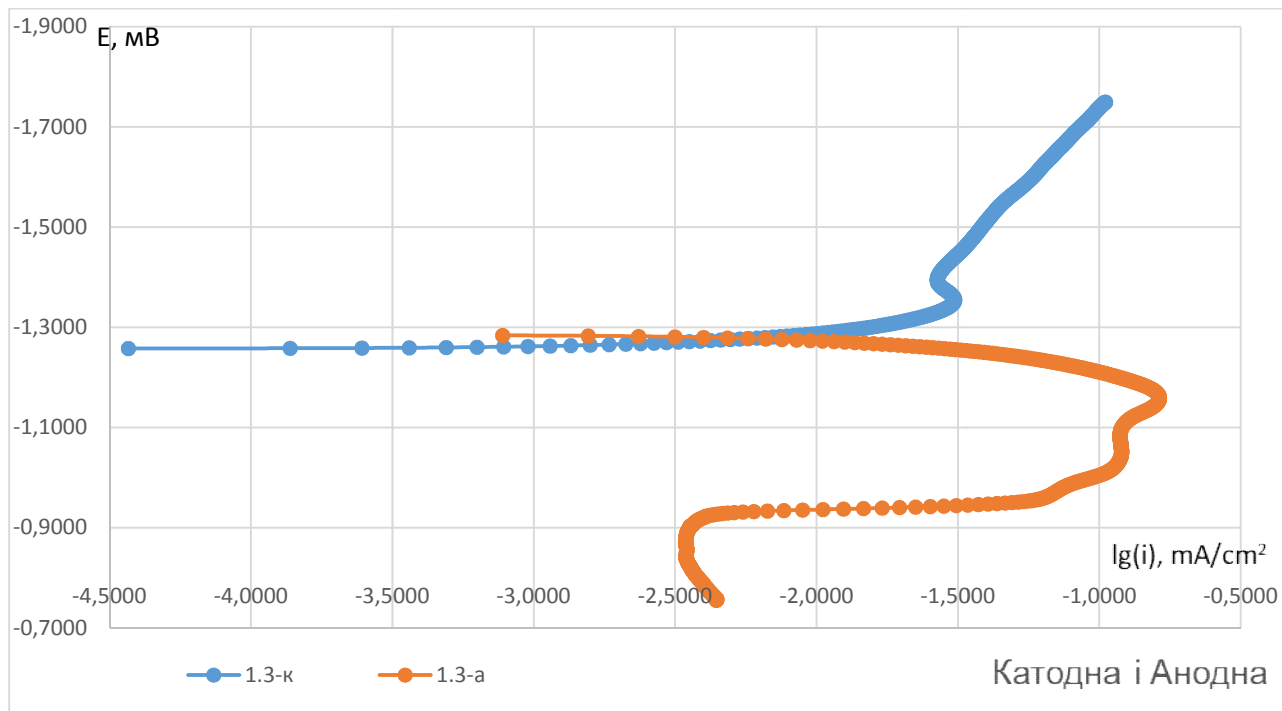


Рисунок 3.2 – Катодні та Анодні поляризаційні криві зразків осаджених з електроліту №1 за густини струму 2А/дм<sup>2</sup>.

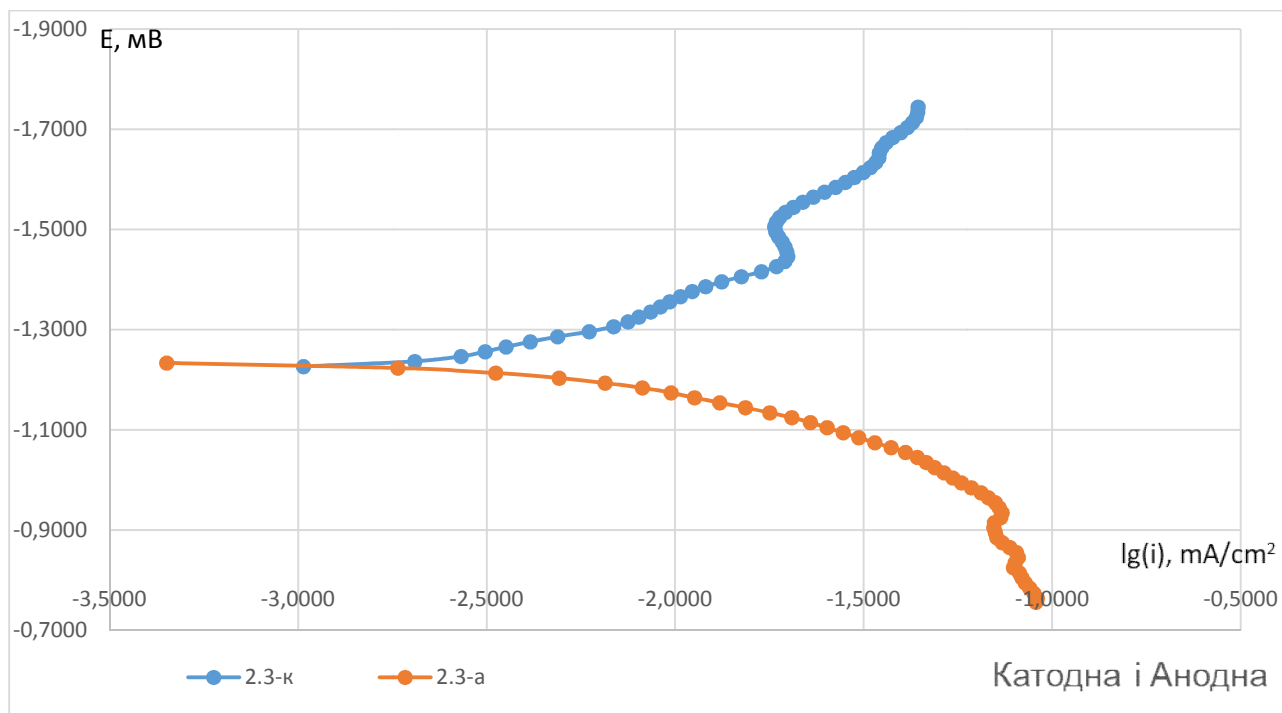


Рисунок 3.3 – Катодні та Анодні поляризаційні криві зразків осаджених з електроліту №2 за густини струму 2А/дм<sup>2</sup>.

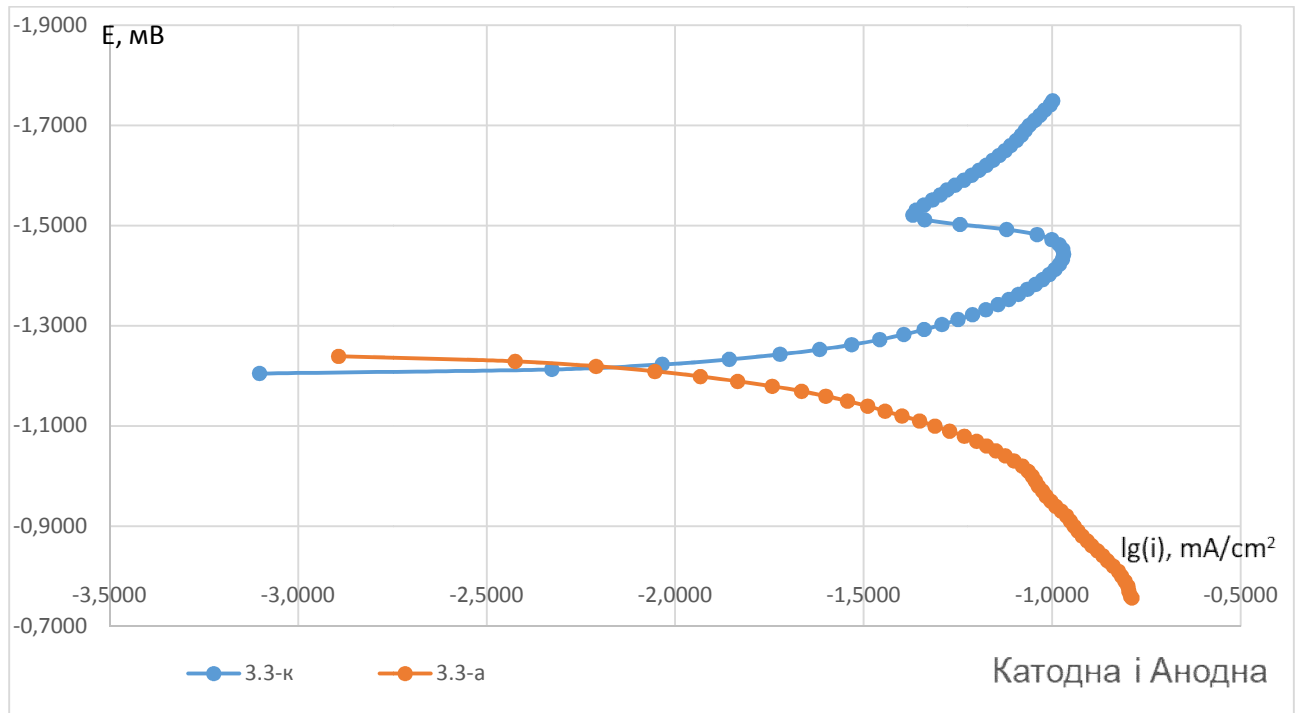


Рисунок 3.4 – Катодні та Анодні поляризаційні криві зразків осаджених з електроліту №3 за густини струму  $2\text{A}/\text{дм}^2$ .

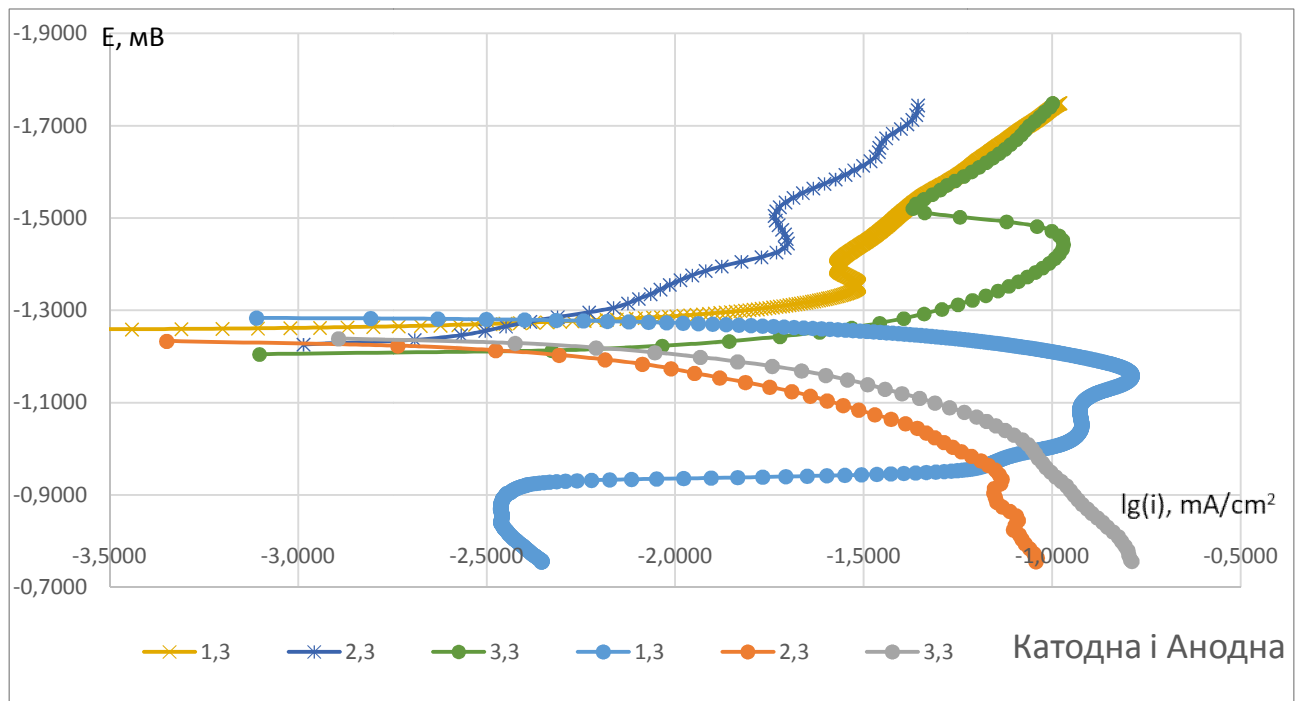


Рисунок 3.5 – Катодні та Анодні поляризаційні криві зразків осаджених з різних електролітів за густини струму  $2\text{A}/\text{дм}^2$ .

Із одержаних поляризаційних кривих видно, що у електролітах із добавкою поліетиленполіамін активне розчинення цинку відбувається за нижчих потенціалів ніж у електроліті без добавок в усьому діапазоні досліджених густин струму, а із добавкою тіосечовини розчинення спостерігається загалом за вищих густин струму, проте за середніх густин струму можна було спостерігати розчинення із самого моменту ввімкнення комірки.

### 3.4 Корозійні випробування

Після зазначеного періоду випробувань оцинковані сталеві зразки залишалися світлосірого кольору без будь-яких ознак корозійного ураження

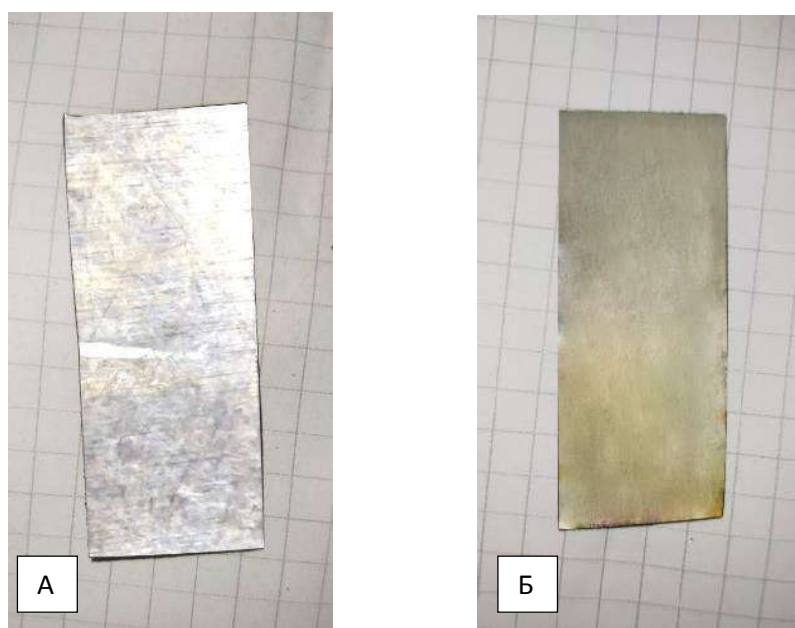


Рисунок 3.6 – Фото зразків з осаджени цинковим покриттям, до початку випробування.

А-із пасивацією; Б-без пасивації



Рисунок 3.7 – Фото зразків з осаджени цинковим покриттям, через 5 днів після початку випробування.

На фото можна спостерігати білі пухирі, а самі зразки вкриті білою плівкою. Це свідчить, що зараз відбувається корозія цинку, металорезист працює. Зовнішньої різниці між зразками нема.

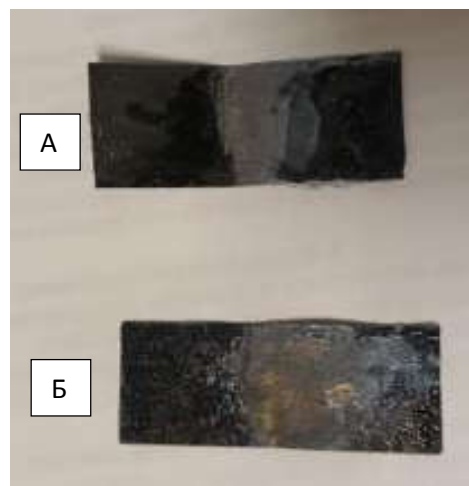


Рисунок 3.8 – Фото зразків з осаджени цинковим покриттям, через 11 днів після початку випробування.

А-із пасивацією; Б-без пасивації

На фото можна спостерігати, що на зразку без пасивації помітні чіткі руді плями оксиду заліза, порівняно із запасивованим зразком, де не спостерігається ярко вираженої руйнації металоконструкції. Можна стверджувати, про ефективність використання безхроматної фінішної обробки, молібдатом натрію й тетроборатом натрію.

На кінець першого тижня випробувань, оцинковані сталеві зразки залишалися світлосірого кольору без будь-яких ознак корозійного ураження основи.

### 3.5 Промислове використання

Для промислового впровадження розробленої технології одержання цинкового покриття запропоновано технологічну карту, що наведена у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Технологічна карта процесу

№	Операція	Склад розчину і концентрація		Режим		
		Назва та хімічна формула компонентів	г/дм <sup>3</sup>	Час, хв	t, °C	i, А/дм <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7
010	Монтаж деталей на підвіску					
020	Хімічне знежирення	Гідроксид натрію NaOH Ортофосфат натрію Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Силікат натрію Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	5-15 40-60 25-35	10-15	60-80	
030	Промивання у теплій воді			0,25-0,5	40-60	
040	Промивання у холодній воді			0,25-0,5	18-25	
050	Травлення	Кислота соляна HCl	100-150	10	18-25	
060	Промивання у теплій воді			0,25-0,5	40-60	
070	Промивання у холодній воді			0,25-0,5	18-25	
080	Цинкування електрохімічне	Оксид цинку ZnO Гідроксид натрію NaOH Поліетиленполіамін Тіомочевина	10-20 120-150 1.5-2.5 0.8-1	30	18-40	2
090	Промивання у холодній воді			0,25-0,5	18-25	
100	Пасивування	Тетрорборат натрію Моібдат натрію	3,8 1,5	1-2	18-25	
110	Промивання у холодній воді			0,25-0,5	18-25	
130	Висушування			До	50-60	

	деталей теплим повітрям			ПОВНОГО ВСИХАН НЯ		
140	Демонтаж деталей з підвіски					
150	Контроль якості					

Запропонована послідовність технологічних операцій дасть можливість, за необхідності, впровадити цей процес у виробництво.

## РОЗДІЛ 4 Комерціалізація наукової розробки

Розглянемо можливість комерціалізації технологічного процесу цинкування із цинкатного, лужного неціаністого, електроліту.

У цій роботі наведена розробка маркетингових заходів для виведення розробки на ринок, а саме – технології нанесення захисного цинкового покриття гільз із цинкатних, лужних неціаністих, електролітів.

Стратегією даної розробки, буде вихід на олігополістичний ринок у якості «партизана», для збору інформації та планування чіткого курсу та єдиної цілі для всіх маркетингових дій компанії та подальшої співпраці з конкурентами, щоб просуватися на ринок з флангу.

Дана технологія нанесення цинкового покриття забезпечить багаторазове використання у різноманітних експлуатаційних умовах гільз 23x152 мм для артилерійських систем, захищаючи від корозії й зберігаючи цілісність матеріалу основи, економічно вигідно.

Метою ж розробки є створення технології нанесення захисного покриття на сталеві гільзи, що використовуються у сучасних реаліях війни. Таким чином займаючи військовий сектор.

Технологія має ряд переваг та цінностей, а саме: високі антикорозійні властивості; простота обладнання, що використовується в процесі; форма організації виробничих процесів може бути як періодичною так і безперервною, в залежності від бажань підприємства та необхідної продуктивності. Термін розробки технології невеликий, і вивести на ринок можна протягом року.

## 4.1 Резюме

Таблиця 4.1 – Резюме стартап-проекту

<b>Показник</b>	<b>Характеристика</b>
1. Сутність ідеї	Використання цинкатних, лужних неціаністич, електролітів.
2. Наявність аналогів або прототипів ідеї	На ринку є технології цинкування виробів, проте відсутня технологія саме з лужного неціаністого електроліту
3. Основна потреба, яку задовольнить реалізований стартап	Скорочення видатків і економія бюджету ВПК Україна
4. Ступінь розробленості технології реалізації	Технологію перевірено на практиці в реальних умовах для оцінки її ефективності.
5. Класифікація продукту стартапу за міжнародною класифікацією товарів	Клас 6: 060049, 060140, 060227, 060364, 060441, 060118, 060217, 060229, 060235, 060293, 060123, 060464, 060085, 060327.
6. КВЕД, до якого може належати дане виробництво	КВЕД-2010: Клас 25.61 Оброблення металів та нанесення покриття на метали
7. Очікувана потужність стартапу	середнє
8. За масштабом виробництва	серійне
9. За рівнем спеціалізації	Вузькопрофільна
10. За ресурсами, що споживатимуться	Праце та матеріаломісткі
11. За чисельністю персоналу	Середня чисельність
12. Органи управління при реалізації стартапу	Національні
13. Бажане географічне розташування - потужностей стартапу; - офісу стартапу; - збутової мережі; - постачальників комплектуючих.	В межах України

14. Місце ідеї у ланцюжку цінностей інноваційного процесу	Розробка
15. Гранична корисність ідеї стартапу	Забезпечення споживача нетоксичною технологією оцинкованих покриттів, яка здатна збільшити термін експлуатації деталей, за рахунок зменшення корозії основного металу.
16. Бізнес-модель стартапу	B2B
17. Ключові фактори успіху стартапу	Корозійна стійкість, якість та ціна
20. Споживачі (основні на етапі впровадження, групи, орієнтовна чисельність)	ВАТ «Меридіан» ім. С.П.Корольова; ДП «Гальватотехніка» ПАТ «Київський завод «Радар»; ДАХК «Артем»; ТОВ «Електрон Прилад»;
23. Споживачі на етапі розвитку	Виробники БК
24. Споживачі на етапі зрілості	Виробники БК
26. Плановий рівень рентабельності при реалізації продукту	30%
27. Капіталовкладення в проект	332 190,43 грн
28. Період повернення капіталовкладень у проект	1 рік
29. Джерела фінансування	власні та залучені кошти суб'єктів господарювання
30. Основні компоненти продукції стартапу (їх доля у готовому товарі, ступінь готовності компонентів у наявному виробництві)	Цинк – 98,5 % покриття; Пасивна плівка на основі сполук бору – 1,5 % покриття.
31. Потенційні постачальники складових компонентів розробки (виділити вітчизняних і закордонних, плановий обсяг замовлень, наявна потужність постачальника)	«Технопластик»; «Хімлаборреактив»; «АТК Україна»; ТД «Арсенал-Україна»
32. Планове місце реалізації результату розробки (місце, планова доля реалізації продукту через це місце)	Територія України
33. Наявність посередників при реалізації (так, ні, орієнтовні посередники, форми оплати їх діяльності)	Не розглядаються

## 4.2 Загальна характеристика проєкту

*Тема дослідження:* «Електролітичне цинкування сталевих деталей складної конфігурації із покращеними протикорозійними властивостями».

*Тема проєкту:* виведення на ринок розробки по нанесенню захисного цинкового покриття.

*Суб'єкт замовлення:* дипломний керівник кафедри електрохімічних виробництв ХТФ.

*Об'єкт дослідження:* технологія нанесення захисного покриття цинку проти атмосферної корозії сталі.

*Місце розробки у інноваційному ланцюжку цінності:* розробка.

*Товар:* технологія нанесення захисного покриття цинку проти анаеробної корозії.

Собівартість проєкту, капіталовкладення та період їх повернення розраховується на час навчання в університеті, написання дисертаційної роботи, розробка проводиться на кафедрі електрохімічних технологій хіміко-технологічного факультету

Прогнозні джерела фінансування: власні та залучені кошти суб'єктів господарювання (КПІ, ДП «Укроборонпром», ВПК «України», кошти за держ. замовлення та інші).

### 4.3 Аналіз прогнозованих ринкових пропозицій розробки

Здійснено формування переліку потенційних конкурентів, постачальників, посередників, споживачів продукту проєкту із зазначенням географічного розташування і цін, обсягів виробництва.

Таблиця 4.2 – Перелік потенційних конкурентів

Напрямок конкуренції	Назва конкурента	Контакти та показники конкурента
За географічним розташуванням розробника (розглядається м.Київ та Київська область)	1.ВАТ «Меридіан» ім. С.П.Корольова	1.м.Київ, бульвар Вацлава Гавела,8. тел.: (044) 408-81-09
	2.ДП «Гальватотехніка» ПАТ «Київський завод «Радар»	2.м.Київ, вул. Переяславська, 35 тел...: (044) 592-54-69
	3.ДАХК «Артем»	3.м.Київ, вул.. Мельникова,2/10 тел.: (044) 481-35-98
	4.ТОВ «Електрон Прилад»	4.м.Київ, бульвар Вацлава Гавела, 17тел.: (067) 443-56-56
Ціна придбання розробки (Ціна за одиницю)	1.ВАТ «Меридіан» ім. С.П.Корольова	850
	2.ДП «Гальватотехніка» ПАТ «Київський завод «Радар»	800
	3.ДАХК «Артем»	900
	4.ТОВ «Електрон Прилад»	975
Обсяги збуту (одиниці/рік)	1.ВАТ «Меридіан» ім. С.П.Корольова	15
	2.ДП «Гальватотехніка» ПАТ «Київський завод «Радар»	13
	3.ДАХК «Артем»	20
	4.ТОВ «Електрон Прилад»	10

Таблиця 4.3 – Перелік потенційних постачальників для виробництва, що придбало технологію

	Назва постачальника	Контакти/показники конкурента
За географічним розташуванням (Розглядаємо Україну)	ХІМСИСТЕМА-ФАРМ, ПП ТЕХНІЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ	49000, вулиця Черкаська, 16А, Дніпропетровська область, м. Дніпро; Тел. (050) 305-45-37
	НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО ОРІОН-К , ТОВ	ХАРКІВСЬКА область, місто ХАРКІВ, вулиця РУДИКА, будинок 4 +38 (057) 719-40-53
	Союз-Реагент, Південна хімічна компанія	49041, вул. Стартова, 11, Дніпропетровська область, м. Дніпро; Тел. (056) 726-71-83
Ціна продажу сировини – $[Bi_2(SO_4)_3 + SnSO_4]$ (1 кг, грн.)	ХІМСИСТЕМА-ФАРМ, ПП ТЕХНІЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ	1945
	НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО ОРІОН-К , ТОВ	1645
	Союз-Реагент, Південна хімічна компанія	1780
Обсяги можливого збуту (од/рік)	ХІМСИСТЕМА-ФАРМ, ПП ТЕХНІЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ	1000
	НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО ОРІОН-К , ТОВ	1200
	Союз-Реагент, Південна хімічна компанія	900-1400

Перелік потенційних постачальників для наукової розробки:

- Наукова бібліотека КПІ – надання необхідної інформації та документації;
- Науковий керівник – забезпечення консультаційних заходів в процесі проведення всіх етапів розробки
- Лабораторія кафедри ХТФ – забезпечення реагентами, обладнанням, методичними рекомендаціями;

- GOOGLEPatent – засіб відстеження розробки інших фізичних та юридичних осіб за для розуміння актуальності власної розробки.
- Лабораторія кафедри ХТФ – забезпечення реагентами, обладнанням, методичними рекомендаціями;
- Укрпатент – можливість відстежити новизну власної розробки, можливих конкурентів, реєстрація власної корисної моделі.

Таблиця 4.4 – Перелік потенційних споживачів кінцевого продукту

	Назва споживача	Контакти/показники конкурентна
Географічне розташування (Розглядаємо Україну)	ТОВ «ДТЕК»	м. Київ, вул. Мельникова, 2 ; Телефони. (044) 4830745, (044) 4841898
	ТОВ “ УКРЕГЕНГО ”	Україна, м. Чернігів 14001, вул. Індустріальна, 2
	ДП "ДержККБ «ЛУЧ»	проспект Степана Бандери, буд. 8 Телефон: (044) 461-81-07
	ДП «Електронікс ІКТ»	79019, м. Львів, просп. Чорновола, 67, оф. 319 +38 (044) 202 1588
	ДП «Укроборонпром»	вулиця Дегтярівська, 36,Тел. +38 (044) 586-24-01
Кількість од/рік, яку потребує підприємство	ТОВ «ДТЕК»	9000
	ТОВ “ УКРЕГЕНГО ”	8500
	ДП "ДержККБ «ЛУЧ»	2200
	ДП «Електронікс ІКТ»	4000
	ДП «Укроборонпром»	7600

В даній роботі посередники не розглядаються, оскільки передбачена жорстка схема розповсюдження , тобто без поередників а саме «виробник → споживач», тобто на пряму.

Оскільки у нас олігополістичний ринок, будуть розглянуті 6 підприємств України, що спеціалізуються на технологіях гальванічних покриттів.

Виходячи із отриманих результатів формуємо квадрат Бове для ринку, на який планується вихід проєкту.

Розглядається 6 підприємств України, що спеціалізуються на технології нанесення гальванічного покриття, хоча їх кількість є набагато більшою.

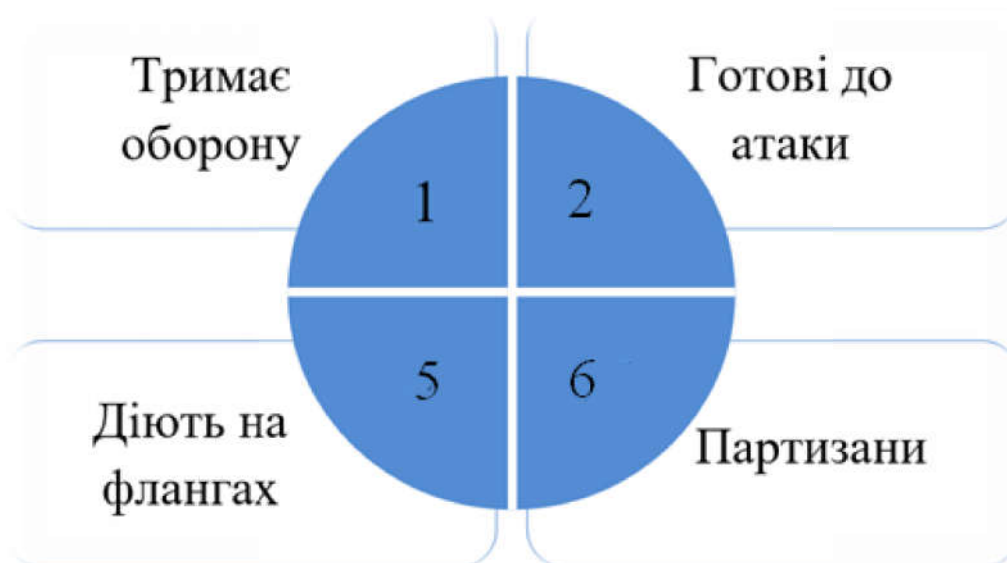


Рисунок 4.1 - Квадрат Бове для ринку виходу розробки

- Лідер (1) - ДП «Гальватотехніка» ПАТ «Київський завод «Радар»;
- Готові до атаки (3) - ДАХК «Артем»; ВАТ «Меридіан» ім. С.П.Корольова;
- Діють на флангах (4) - ТОВ «ВД МИСА»; ТОВ «Електронікс ІКТ»;

З власною розробкою на ринок можна заходити в якості партизана і поступово розвивати та покращувати власну технологію. Можна співпрацювати з підприємствами конкурентів, продавати їм свою технологію і поступово закріпитися у них та перейти діяти на флангах.

Таблиця 4.5

Ключові фактори успіху реалізації ціннісних пропозицій методом Шонфільда визначте ключові фактори успіху розробки:

Характеристика	Вагомість характеристики для споживача	Оцінка характеристики товару для компаній-конкурентів		
		ДП «Гальватотехніка» ПАТ «Київський завод «Радар»	ДАХК «Артем»	ВАТ «Меридіан» ім. С.П.Корольова
Корозійна стійкість покриття, См	0,3	3	2	3
Якість покриття(пористість, дендритоутворення), мкм	0,5	5	5	4
Точність обладнання, А	0,1	3	4	2
Ціна, грн	0,1	3	2	5
	Сумарно 1	Від 1 до 5		

Для визначення ключових факторів успіху візуалізуємо результати у вигляді графіку

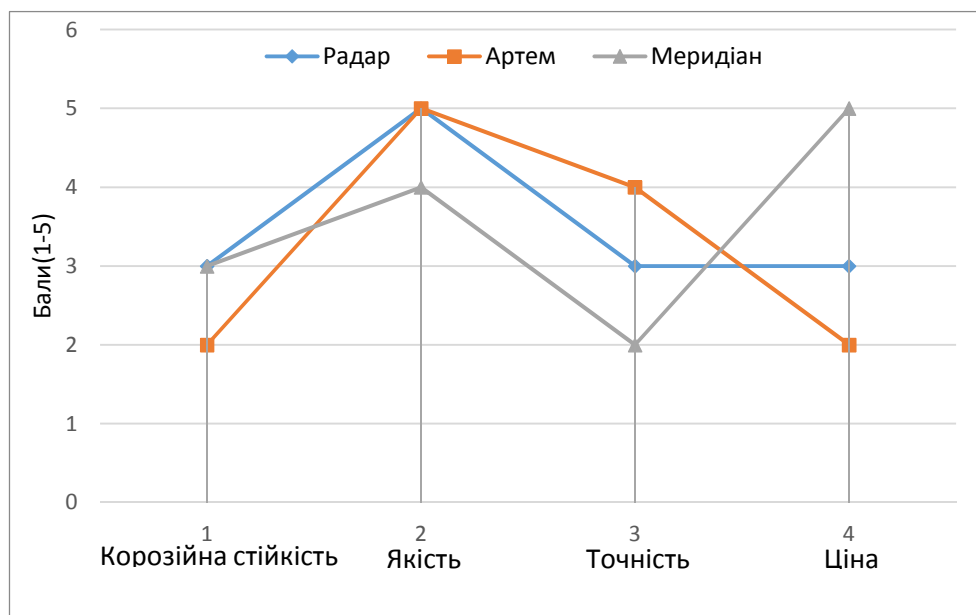


Рисунок 4.2 – Візуалізація розрахунку методом Шонфільда

Для підприємства Меридіан, найбільш актуальним є ціна, оскільки у порівнянні із Артем та Радар, це підприємство не велике і йому потрібно виходити на ринок з привабливою ціною для споживача.

Якість продукту найбільш актуальними є для Артем та Радар , оскільки це є більш авторитетні та більші підприємства ніж Меридіан, для яких збереження репутації за рахунок високої якості є надзвичайно важливим.

Найбільш сучасне обладнання важливе для Артем, щоб забезпечити високі стандарти якості, але воно менш масштабне ніж Радар. Радар для збереження масштабності іде на компроміс і може використовувати менш сучасне обладнання, але при цьому зберігаючи великі масштаби. Для Меридіан цей критерій менш важливий, оскільки стандарти є нижчими і масштаби є меншими

Для реалізації проекту необхідно оцінити загрози і можливості факторів зовнішнього середовища за ймовірністю настання та ступенем очікуваного впливу на розробку. Для зручності, результати аналізу заносимо до таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 - Загрози та можливості зовнішнього середовища на проект

Фактор	-			+		
	Сутність	Ймовірність настання	Вплив на цінність	Сутність	Ймовірність настання	Вплив на цінність
Фактори зовнішнього середовища						
Політика	Вступ в ЄС	50% за умови існування ЄС та відсутності альтернатив	70% Можливість використання методики синтезу стане менш доступним, оскільки старе обладнання може не реєструватися	Вступ в ЄС	50% за умови існування ЄС та відсутності альтернатив	40% Можливість запропонувати свою методику іншим представникам в країнах цього економічного союзу
	Прихід до влади націоналістичної партії	100% Оскільки після війни є величезна потреба у розбудові потужної національної держави	100% Негативних факторів немає, оскільки партія працює на процвітання нації, а отже і на процвітання промисловості як на елемент забезпечення процвітання держави та нації	Прихід до влади націоналістичної партії	100% Існує потреба в розвитку української промислової галузі	100% Збільшення фінансування проєктів та наукових
	Близькість кордонів сусідніх держав	100% оскільки ми не країна-острів чи країна-континент.	90% Якщо у нас з цією державою війна, то наше підприємств	Близькість кордонів сусідніх держав	100% оскільки ми не країна-острів чи країна-континент.	50% Якщо у нас хороші відноси

			о може бути знищене			
	Періодичність виборів на території	100% Наразі вибори відбуваються кожні 5 років	50% Зниження потреби в продукті у разі відсутності актуальності тематики для нової влади	Періодичність виборів на території	100% Наразі вибори відбуваються кожні 5 років	40% Збільшення потреби в продукті у разі актуальності тематики для нової влади в порівнянні з попередньою
	Політика мілітаризації Держави	100% Настання, оскільки іде війна і після війни потрібно будувати потужну оборонну систему	80% Моя розробка є актуальною у військовій справі фінансування її буде більшим ніж чогось цивільного	Політика мілітаризації Держави	100% Настання, оскільки іде війна і після війни потрібно будувати потужну оборонну систему	80% Оскільки продукт є необхідним для армії, а отже продукт купуватимуть
Економіка	- Рівень економічної стійкості регіону	50% оскільки це залежить від того чи є там військові дії	80% Продукт в регіоні з низькою економічною стійкістю не буде актуальним	- Рівень економічної стійкості регіону	50% оскільки це залежить від того чи є там військові дії	70% Якщо економічна стійкість присутня регіону – продукт є актуальним
	- Доступність до ринку кредитів і запозичень	90% оскільки держава надає кредити для особливо актуальних досліджень	50% Можливо, що потрібно буде підняти ціну на продукт, щоб віддати кредит	- Доступність до ринку кредитів і запозичень	90% оскільки держава надає кредити для особливо актуальних досліджень	70% Можна реалізувати нові проекти та покращення якості продукту
	- Перспективи на ринку виду економічної діяльності	100% Оскільки є фундатентальним для військової політики	Негативного впливу нема	Перспективи на ринку виду економічної діяльності	100% Оскільки є фундатентальним для оборони	90% Покращення якості продукту за рахунок фінансування
	- Рівень валового національного	80% Важливиц як індикатор	70% Якщо в країні	- Рівень валового національного	80% Важливиц як індикатор	80% Високий рівень

	го продукту	економічного процвітання держави	низький рівень валового продукту, то і виробництво мого покриття не можна буде реалізувати достатньо	ного продукту	економічного процвітання держави	валового продукту дозволить забезпечити і можливість і потребу в моїх методиках
	Рівень і періодичність оподаткування суб'єктів на території	90% Оподаткування так чи інакше завжди буде	80% Високі податки сприятимуть збільшенню ціни	Рівень і періодичність оподаткування суб'єктів на території	90% Оподаткування так чи інакше завжди буде	70% Зниження податків дозволить знизити ціну продукту
Географія	Розташування поблизу моря	60% оскільки доступ до моря в нас обмежений в силу окупації Кримської області	70% Зниження доступу до моря знижує можливості доставки продукту морським транспортом	Розташування поблизу моря	60% оскільки доступ до моря в нас обмежений в силу окупації Кримської області	30% Можливість компенсувати потоки за рахунок наземного транспорту дозволить нам розвинути постачальників наземних
	- Вплив сусідніх територій на розвиток	100% В залежності від відносин	90% Погані відносини не сприятимуть торгівлі продуктом	- Вплив сусідніх територій на розвиток	100% В залежності від відносин	90% Хороші відносини сприятимуть продажі продукту
	- Економічні закони на території: швидкість ухвалення, впровадження, реалізації	50% Залежить від політики держави	50% Політика держави може не сприяти розвитку продажі продукту	- Економічні закони на території: швидкість ухвалення, впровадження, реалізації	50% Залежить від політики держави	90% Політика держави може сприяти розвитку продажі продукту, що покращить його реалізацію

	- Доступність чи недоступність закордонних ринків	70% Ринків є доступними в силу розташуванн я	30% Висока доступність ринків може сприяти збільшенню підробок продукту	Доступніс ть чи недоступн ість закордонн их ринків	70% Ринків є доступними в силу розташуванн я	50% Можна на більшій кількості ринків реалізувати продукт
Демографія	Старіння населення	80%	60% Зменшення робочих рук для виготовленн я продукту	Старіння населення	80%	20% Більше старого насення потребує наш продукт
	- Міграційні тенденції	100%	100% Відтік корінного населення країни та можливий притік насення з країн третього світу	- Міграційн і тенденції	100% (за умови післявоєнно го відновлення)	80% Притік кваліфікован ого населення європеїдно го походження, що забезпечить виробництво кваліфікован ими працівникам и
	- Кар'єрні очікування населення	90%	70% Потрібно підвищити конкурентоз датність продукції	- Кар'єрні очікуванн я населення	90%	60% Збільшення якості продукції
	- Рівень освіти	50%	50% Зниження кількості кваліфікова них працівників для якісного виробництва	- Рівень освіти	90%	70% Збільшуєтьс я якість продукту за рахунок кваліфікован их працівників
	- Рівень захворюван ості	40%	60% Продукт може бути неактуальни м при зниженні рівня	- Рівень захворюва ності	50%	60% Збільшення рівня захворювано сті сприятиме попиту на

			захворюваності			продукт
--	--	--	----------------	--	--	---------

На основі оцінки визначено вплив факторів зовнішнього середовища на ринкові перспективи розробки. Серед факторів зовнішнього впливу: політика, економіка, географія, демографія. Вплив політики та економіки на розробку буде найпотужнішим, оскільки на даний момент, через стан війни, саме ці фактори є вирішальними, оскільки своїми процесами задають напрям і темпу розвитку. Через війну в країні значно зріс географічний та демографічний вплив на розробку, тому, як варіант, варто розглядати ринки збуту у межах країни.

Оскільки основні фактори впливу були спричинені війною, то як засіб убереження самої технології варто завчасно прийняти участь у гранті, розробка за своєю природою є необхідною для держави під час війни, бо має прямий вплив на напрям ВПК, широко використовується фінальна продукція розробки. Фінансування та кураторство з боку держави вбереже від негативного впливу факторів зовнішнього середовища.

Також на реалізації проєкту впливає зовнішньо-оперативне середовище. Тоді виконуємо аналіз його переваг та недоліків за тими ж критеріями, а саме за коефіцієнтом ймовірності настання та ступеню очікуваного впливу на розробку. Результати оформлюємо у вигляді таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Недоліки та переваги факторів впливу зовнішньо оперативного середовища на проєкт

Фактори зовнішнього оперативного середовища						
Постачальники	- зменшення Обсягів постачання	70% у зв'язку з війною	80% Зменшення кількості продукту на ринку	-збільшення Обсягів постачання	50%	50% Потреба в військовому продукті зростає
	- Пунктуальність	50%	90% Затримка доставки продукту	- Пунктуальність	50%	20% Вчасність доставки заохочує купувати

	- Здатність до відновлення	50%	40% За рахунок переоду відновлення може не постачатися продукт	- Здатність до відновлення	50%	30% У разі пошкодження інфраструктури, відновлення пришвидшить процес поставки
	- Сталість зв'язків	50%	45% Важче буде найти альтернативу новим зв'язкам	- Сталість зв'язків	50%	60% Сталість зв'язків забезпечить безперебійність доставки
	- Відповідальність	40%	50% Постачальник може відмовитися постачати продукт у разі високої відповідальності	- Відповідальність	80%	40% Висока відповідальність сприятиме тому, що в процесі постачання не буде перебоїв
Споживачі	- Вимоги	40%	40% Можливо не забезпечити вимоги, якщо вони дуже високі	- Вимоги	100%	70% Стимулювання збільшення якості продукту
	- Терміни	50%	40% Споживач може вимагати надто короткі терміни, які не може забезпечити виробництво	- Терміни	100%	50% Низькі терміни можуть бути ознакою того, що мій продукт дуже потрібен споживачу
	- Утилізація	60%	60% Вартість утилізації може бути надто висока	- Утилізація	80%	20% Забезпечення продукту як екологічно чистого
	- Сервісне обслуговування	60%	50% Завищені стандарти і вимоги післягарантійного обслуговування	- Сервісне обслуговування	80%	40% Можливість заключення договорів про подальше обслуговування за кошти
	- Бажаний обсяг споживання	70%	30% Бажаний обсяг може бути вищим ніж може забезпечити виробництво	- Бажаний обсяг споживання	40%	80% Можливість збільшення потужностей виробництва для збільшення обсягу до досягнення бажаного

Оцінюючи вплив зовнішньо оперативного середовища на ринкові перспективи розробки, можна стверджувати, що технологія забезпечує високі вимоги та тісну співпрацю з споживачем. Її можна адаптувати під бажання споживача, без зміни основного процесу та без помітного зростання ціни, що в свою чергу задовільнить більше потреб клієнтів а значить і більше клієнтів зацікавити в даній розробці.

Серед зовнішньо-оперативних факторів – постачальники та споживачі. Було обрано саме такі фактори, оскільки в заоежності від їх зміни може суттєво змінитися цінність та потреба нашого товару на ринку.

#### 4.4 Фінансові складові проєкту

Необхідно визначити оптимальну ціну пропозиції для власної розробки, для цього потрібно розрахувати ціни інноваційної пропозиції п'ятьма базовими методами ціноутворення.

*Планові витрати:*

- Оренда лабораторії
- Оплата праці
- Покупка реагентів
- Оренда обладнання

##### 4.4.1 Витратний метод

Вартість сировини і матеріалів розраховується базуючись на їх закупівлі у процесі розробки. Результати розрахунків наведені в таблиці 4,8.

Таблиця 4.8

Вартість сировини для розробки технології [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]

Найменування	Ціна, грн	Придбано	Вартість, грн
NaOH	115/кг	1 кг	115
ZnO	420/кг	100 г	42
Тіосечовина	600/кг	100 г	60
H <sub>2</sub> O	41,136/м <sup>3</sup>	25 куб	1028,4
Цинкові аноди	190/кг	1 кг	190
Електроенергія	2,64 кВт·год	40 кВт	105,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90/кг	1 л	90
NaCl	600/кг	100 г	60
Поліетиленполіамін	500/кг	100 мл	50
Гліцин	550/кг	100 г	55
Сталь	1279/м	100 г	128

Молібдат натрію	2300/кг	100 г	230
Тетроборат натрію	100/кг	100 г	10

Оренда приміщення строком на 1 місяць площею 40м<sup>2</sup> складатиме ≈ 11 000 грн(44 000грн на 4 місяці).

Закупівля необхідного обладнання.

Таблиця 4.9

Розрахунок вартості придбання та монтажу нового обладнання

№	Найменування обладнання	Вартість, грн
1	ванна хімічного знежирення, травлення та активації	300
2	ванна промивання у теплій та холодній воді	3 000
3	Джерело постійного струму	5 000
4	Ванна осадження цинку	500
5	Сушильна шафа	15 000
6	Будівлі і споруди	44 000
7	Хімічний посуд	5 000
8	Електроплитка	3 000
9	Потенціостат	80 00
<b>Всього:</b>		<b>155 800</b>

## Калькуляція собівартості продукції

№	Елемент витрат	Витрати на одиницю технології
1	Розробка технології, час	140 000
2	Реактиви	902
3	Електроенергія	105,6
4	Вода	1028,4
5	Оренда	155 800
6	Сталеві деталі	128
7	Заплановані витрати	297 964

Розрахунок амортизації (10% від витрат):

$$A = 0,1 \cdot 297\,964 = 29\,796,4 \text{ грн}$$

Розрахунок оборотних засобів:

$$Обз = Во + Т + В + С + Ор,$$

де Во – Вартість основних компонентів електроліту, Е – Електроенергія, В – Вода, С – Сталеві деталі, Ор - Оренда.

$$Обз = 902 + 105 + 1028,4 + 128 = 155\,800 = 157\,963 \text{ грн},$$

Собівартість розрахуємо за формулою:

$$С = А + Обз + ФОП$$

$$ФОП = ЗП + Н,$$

Середня погодинна оплата праці у Києві становить  $\approx 125$  грн/годину[45]

На розробку технології було відведено 4 місяці, по 4 тижні, по 5 робочих днів, по 6 робочих годин. Виходячи із цього можна стверджувати, що час витрачений на розробку технології, можна оцінити у  $\approx 60\,000$  грн.

Оклад наукового керівника складатиме  $\approx 20\,000$  грн на місяць(80 000грн).

$$ЗП_c = 4 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 125 = 60 \text{ тис. грн}$$

$$ЗП_{н.к} = 4 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 166,6 = 80 \text{ тис. грн}$$

$$ЗП = 60 + 80 = 140 \text{ тис. грн}$$

$$Н = 0,22 \cdot 140\,000 = 30\,800 \text{ грн}$$

ЗП – заробітна плата; Н – нарахування на ЗП.

$$\text{ФОП} = 140\,000 + 30\,800 = 170\,800 \text{ грн}$$

$$С = 29\,796,4 + 157\,963 + 170\,800 = 358\,559,4 \text{ грн/од. техн.}$$

Ціну розраховуємо як собівартість з урахуванням інфляції (де 11,3% - відсоток інфляції в Україні станом на листопад 2023 року):

$$Ц = С \cdot 1,113 = 399\,076,63 \text{ грн/од. техн.}$$

Розрахунок прибутку:

$$П = Ц - С$$

$$П = 399\,076,63 - 358\,559,4 = 40\,517,23 \text{ грн/од. техн.}$$

Отримані показники за витратним методом:

- Ціна: 399 076,63 тис. грн /од.техн.
- Собівартість: 358 559,4 тис.грн /од.техн.
- Прибуток: 40 517,23 тис. грн (покриття інфляції) /од.техн.

#### 4.4.2 Агрегатний метод

$$Ц = Ц_1 + Ц_2 + Ц_3 = 6\,250 + 36\,250 + 15\,000 = 57\,500 \text{ грн/од.}$$

Ц<sub>1</sub> – ціна за літературний огляд; 50х125

Ц<sub>2</sub> – ціна за виконання дослідження; 290х125

Ц<sub>3</sub> – ціна за оформлення результатів; 120х125

$$С = Ц/1,1 = 57\,500/1,1 = 52\,272,73 \text{ грн/од.}$$

$$П = Ц - С = 57\,500 - 52\,272,73 = 5\,227,27 \text{ грн/од.}$$



#### 4.4.3 Параметричний метод

А – ВАТ «Меридіан» ім. С.П.Корольова; Б – ДАХК «Артем»; В – ДП «Гальватотехніка» ПАТ «Київський завод «Радар»;

1 – відомість заводу; 2 – якість покриття; 3 – довготривалість покриття

Таблиця 4.11

#### Вагомість якісних параметрів товару

Показник	Вагомість показника на ринку	Вагомість показників для підприємств		
		А	Б	В
1	7	7	5,5	5
2	8	8	8	7
3	7,5	7,5	8	7

Ціновий діапазон продукції на ринку 1000 ... 1400 грн/од.

$$Ц_{\text{нovoї моделі}} = Ц_{\text{базової моделі}} + \frac{Б_{\text{нovoї моделі}}}{Б_{\text{базової моделі}}};$$

$$Ц(A) = Ц(B) + \frac{Б_A}{Б_B} = 288\,035,5 \cdot \frac{7 \cdot 7 + 8 \cdot 8 + 7,5 \cdot 7,5}{7 \cdot 5,5 + 8 \cdot 8 + 7,5 \cdot 8} = 300\,000 \text{ грн/од}$$

$$Ц(A) = Ц(C) + \frac{Б_A}{Б_C} = 288\,035,5 \cdot \frac{7 \cdot 7 + 8 \cdot 7,5 + 7,5 \cdot 6,5}{7 \cdot 5 + 7 \cdot 8 + 7,5 \cdot 7} = 300\,000 \text{ грн/од}$$

$$C = 300\,000 - 89\,600 = 692,4 \text{ грн/од};$$

$$П = 89\,600 \text{ грн/од}$$

#### 4.4.4 Метод на основі точки безбитковості

*Не змінні витрати:*

- Оренда лабораторії – 30% від бюджету
- Ліцензія – 10% від прибутку
- Патентування – 10% від прибутку

*Змінні витрати:*

- Витрати на реагенти для електроліту – 20%
- Витрати на обладнання – 50%.

Рентабельність = 70%

Ефективність = 30%

$$C = A + \text{Обз} = 7,5\% \cdot B + 20\% \cdot B + 50\% \cdot B = 77,5\%$$

де B - витрати.

$$C = 0,775 \cdot 358\,559,4 = 277\,883,54 \text{ грн}$$

Ціна та прибуток розраховуємо як у методі проникнення:

$$Ц = C \cdot \left(1 + \frac{P}{EE}\right)$$

$$Ц = 277\,883,54 \cdot \left(1 + \frac{0,7}{0,3}\right) = 926\,278,47 \text{ грн}$$

$$П = 926\,278,47 - 277\,883,54 = 648\,394,93 \text{ грн}$$

Отримали показники на основі точки безбитковості:

- Ціна: 926 278,47 грн /од.техн.
- Собівартість: 277 883,54 грн /од.техн.
- Прибуток 648 394,93 грн /од.техн.

## 4.5 Дослідження ринку

Для продажу технології спочатку необхідно обрати метод просування.

Таблиця 4.12

### Методи просування розробки

Метод просування	Об'єкт просування	Мета просування	Засіб просування	Переваги	Недоліки
Пропаганда	Безпечність методики	Націлити суспільство на підхід до більш безпечних методик	У відеороликах з техніки безпеки згадувати про надання переваги саме безпечним методикам	Поширеність, оскільки ролики з техніки безпеки є поширеними на підприємствах	Недоцільність пропаганди, якщо методика взагалі ніяк не стосується даної галузі чи виробництва
Реклама	Безпечність методики синтезу мого продукту	Націлити вибір споживача використовувати саме мою методику синтезу	У відеороликах з техніки безпеки вказати як приклад саме нашу методику	Споживач побачить, що наша методика є досить безпечна і перевірено на наглядному прикладі	Споживача може відштовхнути реклама у ролик про техніку безпеки
Стимулювання збуту	Важливий відсоток вологості отриманого продукту	Стимулювати купляти саме наш продукт, оскільки для такого продукту є дуже важливим вміст вологи	Додавати у комплект поставки тестер на вміст вологості у продукті	Споживач зможе бачити вологість продукту у будь який час і впевниться в тому, що наш продукт відповідає критеріям	Збільшення вартості продукту за рахунок додаткових витрат на тестери
Особистий продаж	Можливість з'єднання нового обладнання з наявним	Залучити споживача купувати наше обладнання	Пропозиція у наданні послуг по встановленню цього обладнання у разі потреби	Споживач радше погодиться щоб виробник встановив обладнання ніж сам споживач	У разі виникнення проблем із обладнанням після нашого встановлення – вина впаде на нас, а не на споживача
Інтернет-маркетинг	Простота методики	Продемонструвати споживачу, що використання саме нашої методики дасть йому змогу не «морочити» собі голову	На нашому сайті створити або фото-ряд демонстрації простоти методики або відео	Споживач радше обере простішу методику і ту яку вже бачив на сайті	Споживач може не побачити наш матеріал, якщо не знає про наші інтернет-джерела

Метод просування	Засіб просування	Прогнозні витрати						Можливі нерозподілені витрати	Вартість, грн./рік
		Основні засоби		Оборотні засоби					
		Назва	Грн (сума)	Оборотні фонди		розрахунки			
Назва	грн			Назва	грн				
Пропаганда	У відеороликах з техніки безпеки згадувати про надання переваги саме безпечним методикам	Відеокамера та інше приладдя для зйомок	25000	-	-	-	-	-	25000
Реклама	У відеороликах з техніки безпеки вказати як приклад саме нашу методику	Відеокамера та інше приладдя для зйомок	25000	-	-	-	-	-	25000
Стимулювання збуту	Додавати у комплект поставки тестер на дендритоутворені у продукті	Закупівля тестерів на вміст вологості у продукті	24000	-	-	-	-	-	24000
Особистий продаж	Пропозиція у наданні послуг по встановленню цього обладнання у разі потреби	Закупівля спеціального інструменту для монтажу	25000	-	-	Монтажник	15000	-	40000
Інтернет Маркетинг	На нашому сайті створити або фото-ряд демонстрації простоти методики або відео	-	-	Придбання сайту та розробка матеріалів	15000	Людина, яка вестиме сайт та робитиме матеріал	20000	-	35000

Цільовий ринок	Об'єкт розповсюдження	Цільовий сегмент споживачів	Канал розповсюдження	Перваги	Недоліки
Ринок військового застосування	Технологія (товар) Нанесення захисного покриття цинку на сталеві деталі	Для споживача, який спеціалізується на виробництві покриттів	Сайт виробника	Доступність та необмеженість у часі	Неможливо оглянути товар
			Виставки конференції	Можливість оглянути товар та інші пропозиції, що можуть зацікавити	Обмеженість у часі та наявністю виставки
			Конференц зала у виробника/споживача	Можливість вислухати підготовлену потребу споживача як його виступ	Обмеженість у часі та наявності зали. На залу не принесеш товар

Аналіз привів нас до висновку, що для просування проекту краще поєднати рекламу, персональні продажі та інтернет-маркетинг.

Особисті продажі: для цього типу просування проекту необхідно надіслати представника до потенційних клієнтів, який знає всі характеристики проекту та може переконати їх у всіх його перевагах перед конкурентами.

Реклама швидко досягає широкого загалу, але вона рідко викликає довіру, тому що більша частина її тепер платна, і результат не завжди може бути таким, як ви хочете.

Інтернет-маркетинг — це сучасний і широко використовуваний вид реклами, однак він вимагає здатності використовувати соціальні медіа та створювати веб-сайти, оскільки якщо ви цього не

Це дозволить поширити інформацію про продукт у широкий загал за відносно не великі кошти, а також дає можливість вести клієнта до покупки в будь який час з будь якого місця в режимі інтернет спілкування.

Проте, найбільш ефективним буде Сайт виробника, оскільки обмеженість у часі комунікації відсутня, однак оглянути сам товар неможливо. У випадку з виставкою можна оглянути товар, але це обмежено у часі. У випадку з конференц залом можна вислухати предметну пропозицію та запит споживача, але це обмежено у часі і потребує наявності конференц зали.

На підставі згенерованих цінностей розробки можемо приблизно уявити яким повинен бути потенційний споживач, отриманні данні додамо в таблицю 4.13

## Характеристика потенційного споживача

Критерій оцінки потенційного споживача	Значення
Форма власності	Державне підприємство
КВЕД	КВЕД-2010: Клас 25.61 Оброблення металів та нанесення покриття на метали
За потужністю	Середні потужності
За масштабом виробництва	Серійне виробництво
За рівнем спеціалізації	Вузькопрофільна
За ресурсами, що споживаються	Праце та матеріаломісткі
За чисельністю персоналу	Середня чисельність
За сферою діяльності	Виробничі, комерційні
За приналежністю капіталу і контролю	Національні
За географічним розташуванням	В межах України
За наявністю вільних ОбЗ	Мають достатньо коштів, щоб безперервно згідно контрактів купувати мою продукцію

Далі ми пропонуємо анкети для збору первинної інформації (від споживачів і від виробників), питання виявляють цінність для споживача, тому складені наступним чином:

## Анкетування для збору первинної інформації

1. Як ви дізналися про нашу компанію та послуги, що ми надаємо?

- a. реклама
- b. сайт
- c. знайомі
- d. інше(напишіть ваш варіант)

Це дозволить зрозуміти відразу декілька речей, зацікавленість у продукції, а також які методи просування допомогли клієнту.

2. Покриття якої товщини та з якими властивостями вибажаєте отримати?

---

---

Будь-яка відповідь споживача буде задовільною, адже це дозволить оцінити професійність споживача, а також його особисті переваги.

3. У якому кліматі ви плануєте використання деталей?

- a. вологий тропічний клімат
- b. сухий клімат
- c. континентальний клімат
- d. арктичний клімат

Це дозволить надати споживачу рекомендацій щодо експлуатації продукту враховуючи особливості регіону.

4. Чи ознайомилися ви з нашим каталогом цін? Чи влаштовує вас ціна покриття?

a. так

b. ні

Таким чином ми поставимо до відома, що у нас є каталог, споживач можливо знайде для себе ще щось цікаве, а також від тепер у нього буде наш каталог, котрий у свою чергу він буде постійно тримати у себе й, що в свою чергу дає можливість: рекомендації знайомим споживача, споживач навіть через 5 років матиме можливість вийти з нами на контакт, тощо.

5. Коли ви готові почати співпрацювати з нашим підприємством?

c. сьогодні

d. цього року

e. протягом п'яти років

Пояснити споживачу, що якщо він готовий почати співпрацювати протягом п'яти років, то може з'явитися інший споживач який готовий почати співпрацювати вже сьогодні.

6. Це відкрите питання , тут ви можете залишити ваші побажання або пропозиції.

---

---

#### 4.6 Висновки

В даному проекті було розглянуто розробку технології нанесення захисного цинкового покриття на сталеві гільзи, інструменти маркетингу для нього, які дозволяють здійснити виведення на ринок проекту.

Виявили слабкі сторони проекту в порівнянні з конкурентами і зрозуміли, як просувати і презентувати наш продукт, щоб він виглядав краще за всі інші наявні пропозиції на аналогічних виробничих позиціях. У цій роботі для створення маркетингової стратегії використовувався широкий спектр маркетингових інструментів, які, безсумнівно, дали розуміння переваг і недоліків проекту з економічної точки зору та з маркетингової точки зору.

## ВИСНОВКИ

Для нанесення захисного цинкового покриття запропоновано використовувати цинкатний електроліт, який характеризується стабільністю складу та режиму електролізу, має низьку вартість в порівнянні з іншими і є екологічно безпечним.

Встановлено, що введення в цинкатний електроліт добавок тіосечовини та полетиленполіамін позитивно впливає на процес осадження цинкового покриття і сприяє отриманню рівномірних по товщині, щільних за структурою покриттів світлого кольору з виходом металу за струмом 95%.

Визначено оптимальну густину струму осадження, яка становить  $2 \text{ А/дм}^2$  і дозволяє формувати задовільні покриття на сталевих поверхнях зі швидкістю  $0,5 \text{ мкм/хв}$ .

Корозійні дослідження одержаних покриттів у 3% NaCl свідчать про високу корозійну стійкість отриманих покриттів.

Розраховано бізнес модель процесу комерціалізації розробки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Galvanizers Association of Australia (<https://gaa.com.au>)
2. Surface and Coatings Technology Volume 262, 25 January 2015, Pages 210-215 S.M.A. Shibli, B.N. Meena, R. Remya (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897214011980>)
3. Intelligent design in continuous galvanizing process for advanced ultra-high-strength dual-phase steels using back-propagation artificial neural networks and MOAMP-Squirrels search algorithm / The International Journal of Advanced Manufacturing Technology volume 110, pages2619–2630 (2020) Gerardo Altamirano-Guerrero, Irma D. García-Calvillo, Edgar O. Reséndiz-Flores, Patricia Costa, Armando Salinas-Rodríguez & Frank Goodwin ([https://www.researchgate.net/publication/344212794\\_Intelligent\\_design\\_in\\_continuous\\_galvanizing\\_process\\_for\\_advanced\\_ultra-high-strength\\_dual-phase\\_steels\\_using\\_back-propagation\\_artificial\\_neural\\_networks\\_and\\_MOAMP-Squirrels\\_search\\_algorithm](https://www.researchgate.net/publication/344212794_Intelligent_design_in_continuous_galvanizing_process_for_advanced_ultra-high-strength_dual-phase_steels_using_back-propagation_artificial_neural_networks_and_MOAMP-Squirrels_search_algorithm))
4. Thermal spray metallisation of carbon fibre reinforced polymer composites: Effect of top surface modification on coating adhesion and mechanical properties / Surface and Coatings Technology Volume 333, 15 January 2018, Pages 13-23 A. Rezzoug , S. Abdi a, A. Kaci , M. Yandouzi (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S025789721731109X>)
5. Sherardizing: corrosion protection of steels by zinc diffusion coatings / Thermochemical Surface Engineering of Steels. Improving Materials Performance 2015, Pages 737-750 F. Natrup, W. Graf ([https://www.researchgate.net/publication/285433739\\_Sherardizing\\_Corrosion\\_protection\\_of\\_steels\\_by\\_zinc\\_diffusion\\_coatings](https://www.researchgate.net/publication/285433739_Sherardizing_Corrosion_protection_of_steels_by_zinc_diffusion_coatings))
6. Mechanical plating / July 2005 Galvanotechnik 96(7):1589 – 1599 Benu Chatterjee ([https://www.researchgate.net/publication/278848425\\_Mechanical\\_plating](https://www.researchgate.net/publication/278848425_Mechanical_plating))

7. Method of Diffusion Zinc Coating October 2009 Patent: US20090266454 A1  
Frank Natrup Wolfram Graf M. Pohl  
([https://www.researchgate.net/publication/293821796\\_Method\\_of\\_Diffusion\\_Zinc\\_Coating](https://www.researchgate.net/publication/293821796_Method_of_Diffusion_Zinc_Coating))
8. Zinc diffusion coating method January 2012 Patent: US 20120006450 A1  
Frank Natrup Wolfram Graf  
([https://www.researchgate.net/publication/293822141\\_Zinc\\_diffusion\\_coating\\_method](https://www.researchgate.net/publication/293822141_Zinc_diffusion_coating_method))
9. The development of zinc-rich paints October 2004 Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection 24(5):314-320 D.Xie J.Hu S.Tong J.Wang J.Zhang  
([https://www.researchgate.net/publication/286641687\\_The\\_development\\_of\\_zinc-rich\\_paints](https://www.researchgate.net/publication/286641687_The_development_of_zinc-rich_paints))
10. Власенко Т. М. Прогресивні електроліти цинкування [Електронний ресурс] / Т. М. Власенко, О. А. Крюкова // Технології та дизайн. - 2019. - № 1 (30). ([http://nbuv.gov.ua/UJRN/td\\_2019\\_1\\_16](http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2019_1_16)).
11. Shaodui Shi, etc. Research Current Situation and Trends of Black Passivation Process for Galvanized Coating [J], Materials Processing Technologies, 2010, 597-602.
12. Xiaoke Yang, etc. Study on Chromium-free Colour Passivation for Zinc Coating Treated with Silicate [J], Materials Processing Technologies, 2011, 1031-1034
13. Yunying FAN, etc. Silicate-Based Passivation Technique on Alkaline Electrodeposited Zinc Coatings [J], Materials Processing Technologies, 2010, 433-438
14. С.В. Фроленкова, М.І. Донченко, О.Г. Срібна, О.Ю. Лисенко  
Оксидні конверсійні покриття і їх захисні властивості при корозії маловуглецевої сталі. 2009. – 127 с.

15. S. Thomas, etc. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects [J], Corrosion Science, 2013, 11-23
16. Qingyang Li, etc. Alternative Chromium-Free Passivation Combined with Nano-electrodeposition for Electrogalvanized Steel [J], Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 3961-3972
17. Qingyang Li, etc. Improve the performance of Cr-free passivation film through nanoelectrodeposition for replacement of toxic Cr<sup>6+</sup> passivation in electrogalvanizing process [J], Surface & Coatings Technology, 2017, 146152
18. Juliusz Winiarski, etc. Physico-mechanical properties of Ti-containing chromium-free conversion coatings on zinc coated steel [J], Nanotechnologies and Materials, 2012, 27-31
19. Qi Pan, etc. Research of Organic/Inorganic Chromium-free Co-passivation Treatments for Galvanized Steel [J], Current Trends in the Development of Industry, 2013, 881-888
20. Yupeng Li, etc. The electrochemical behavior and microstructure of chromium-free passivation film on Galvanized steel [J], Advances in Composites, 2011, 947-952
21. ДСТУ 7809:2015 Прокат сортовий, калібрований зі спеціальним обробленням поверхні з вуглецевої якісної конструкційної сталі. Загальні технічні умови. ([http://ksv.do.am/GOST/DSTY\\_ALL/DSYU1/dstu\\_7809-2015.pdf](http://ksv.do.am/GOST/DSTY_ALL/DSYU1/dstu_7809-2015.pdf))
22. Середня ринкова ціна на цинкові аноди (<https://prom.ua/ua/p914605493-tsinkovye-anody-listah.html?&primelead=Mt40>)
23. Тарифи на водопостачання та водовідведення в Києві (<https://index.minfin.com.ua/ua/tariff/kyiv/water/>)
24. Середня ринкова ціна на гідроксид натрію ([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=оксид%20цинку](https://prom.ua/ua/search?search_term=оксид%20цинку))
25. Середня ринкова ціна на тіосечовину ([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=тіосечовина](https://prom.ua/ua/search?search_term=тіосечовина))

26. Тарифи на електроенергію (<https://index.minfin.com.ua/ua/tariff/electric/>)
27. Середня ринкова ціна на сірчану кислоту  
([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=сірчана%20кислота](https://prom.ua/ua/search?search_term=сірчана%20кислота))
28. Середня ринкова ціна на сталь марки 08кп  
([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=стрічка%20нержавіючої%20сталі%2008кп](https://prom.ua/ua/search?search_term=стрічка%20нержавіючої%20сталі%2008кп))
29. Середня ринкова ціна на гліцин  
([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=гліцин](https://prom.ua/ua/search?search_term=гліцин))
30. Середня ринкова ціна на натрій хлорид  
([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=сізь](https://prom.ua/ua/search?search_term=сізь))
31. Середня ринкова ціна на поліетиленполіамін  
([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=поліетиленполіамін](https://prom.ua/ua/search?search_term=поліетиленполіамін))
32. Середня ринкова ціна на оксид цинку  
([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=оксид%20цинку](https://prom.ua/ua/search?search_term=оксид%20цинку))
33. Статистика зарплат (<https://www.work.ua/stat/?region=39>)
34. Середня ринкова ціна на натрій молібденовокислий  
(<https://prom.ua/ua/Molibdata-natriya.html>)
35. Середня ринкова ціна на тетроборат натрію  
([https://prom.ua/ua/search?search\\_term=тетроборат%20натрію&not\\_found=true&source\\_search\\_term=тетроборат%20натрію](https://prom.ua/ua/search?search_term=тетроборат%20натрію&not_found=true&source_search_term=тетроборат%20натрію))
36. Синяк В.Ю., Бик М.В. ВПЛИВ ДОБАВОК НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ЦИНКУ У ЦИНКАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ // IV INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE «Researching Advanced Horizons of Global Progress: Challenges and Innovative Concepts» December 13-15 2023. -Seville. Spain. P. 99-102. (<https://isu-conference.com/wp-content/uploads/2023/12/RESEARCHING-ADVANCED-HORIZONS-OF-GLOBAL-PROGRESS-CHALLENGES-AND-INNOVATIVE-CONCEPTS-Dec-13-15-2023-Seville-Spain.pdf>)

## Поляризаційні залежності від добавки за різних густин струму

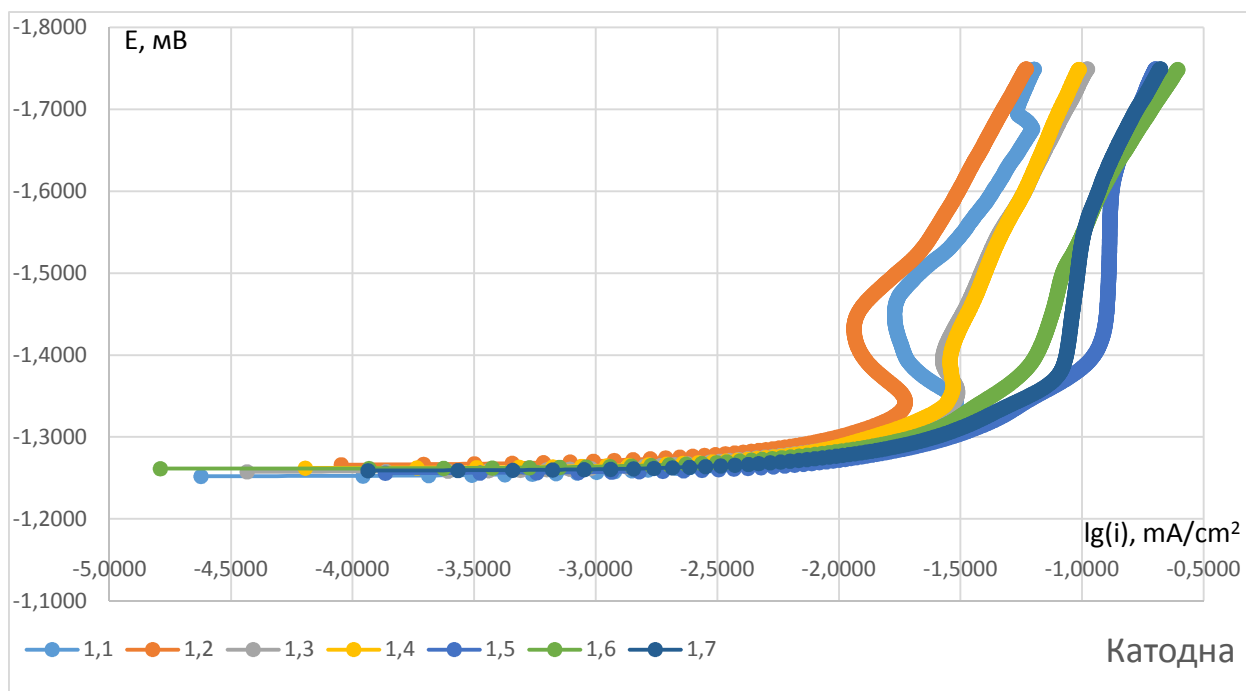


Рисунок А.1 – Катодні поляризаційні криві зразків осаджених в електроліті №1 за різних густин струму.

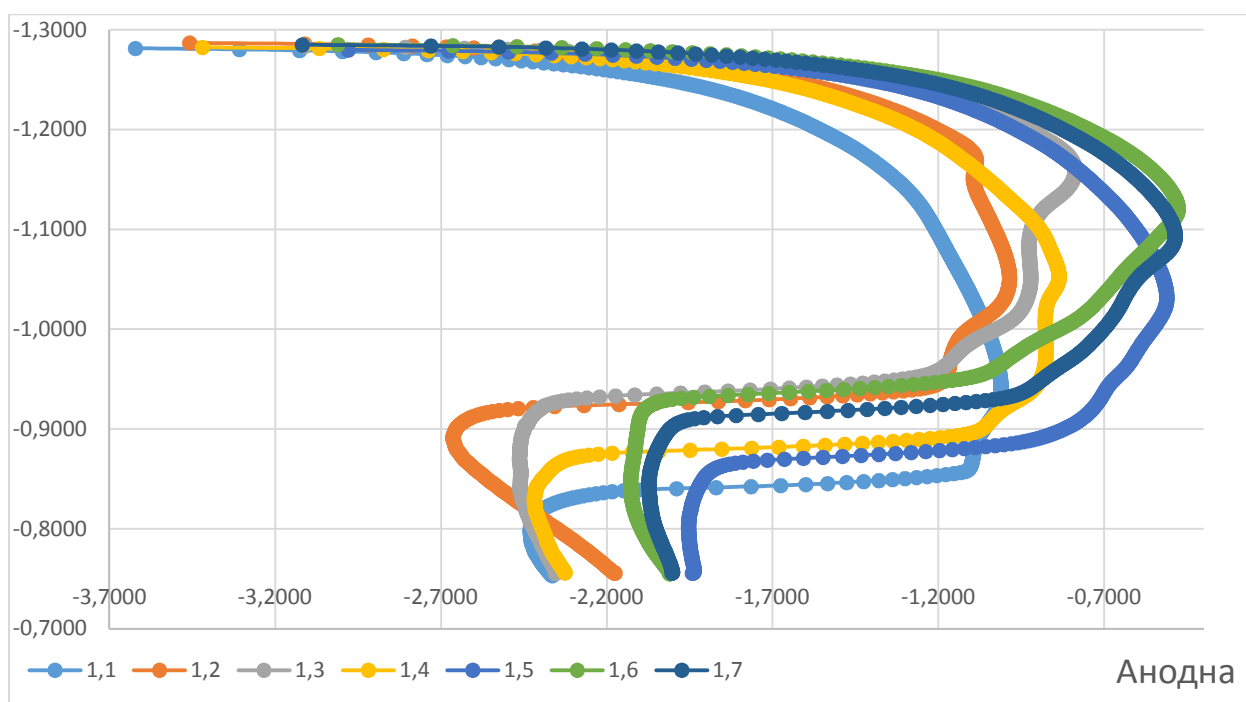


Рисунок А.2 – Анодні поляризаційні криві зразків осаджених в електроліті №1 за різних густин струму.

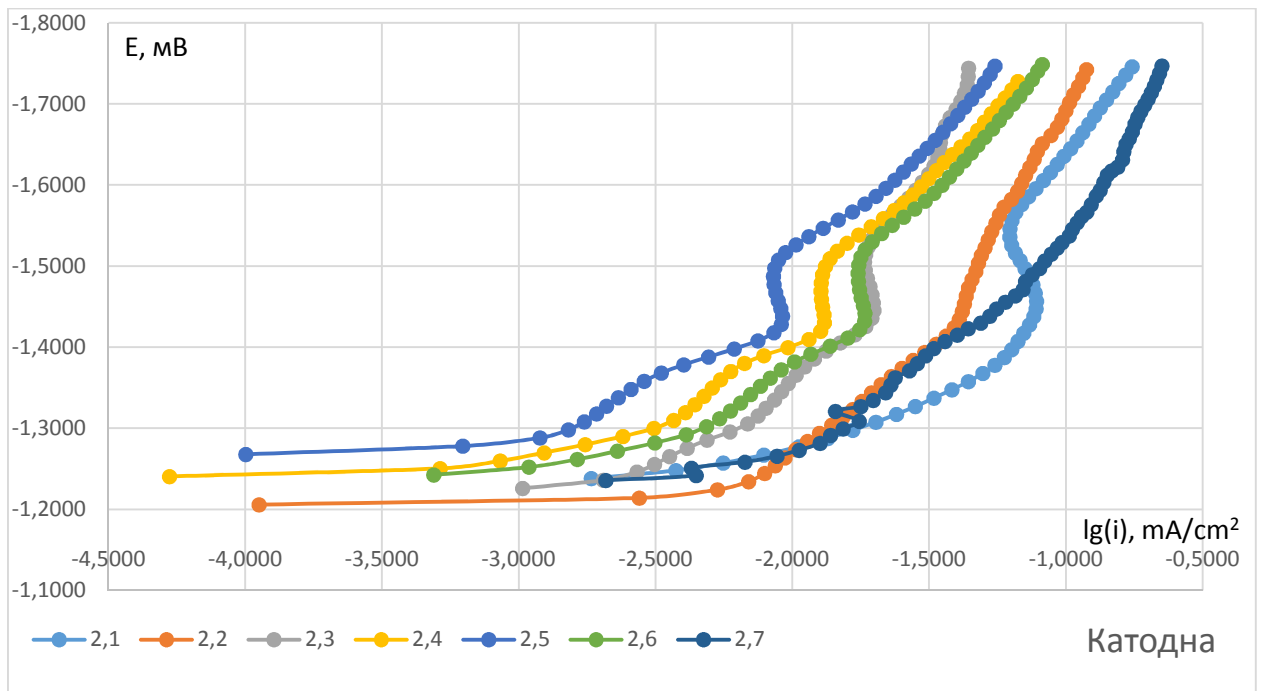


Рисунок А.3 – Катодні поляризаційні криві зразків осаджених в електроліті №2 за різних густин струму.

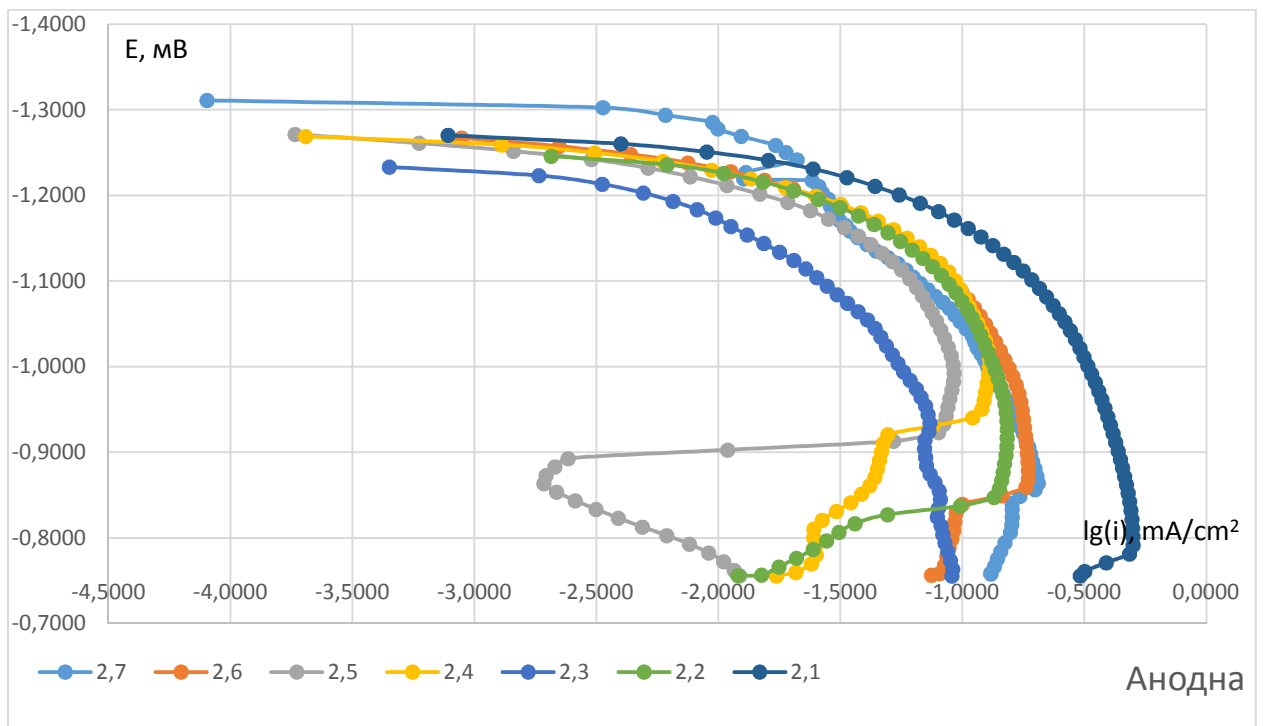


Рисунок А.4 – Анодні поляризаційні криві зразків осаджених в електроліті №2 за різних густин струму.

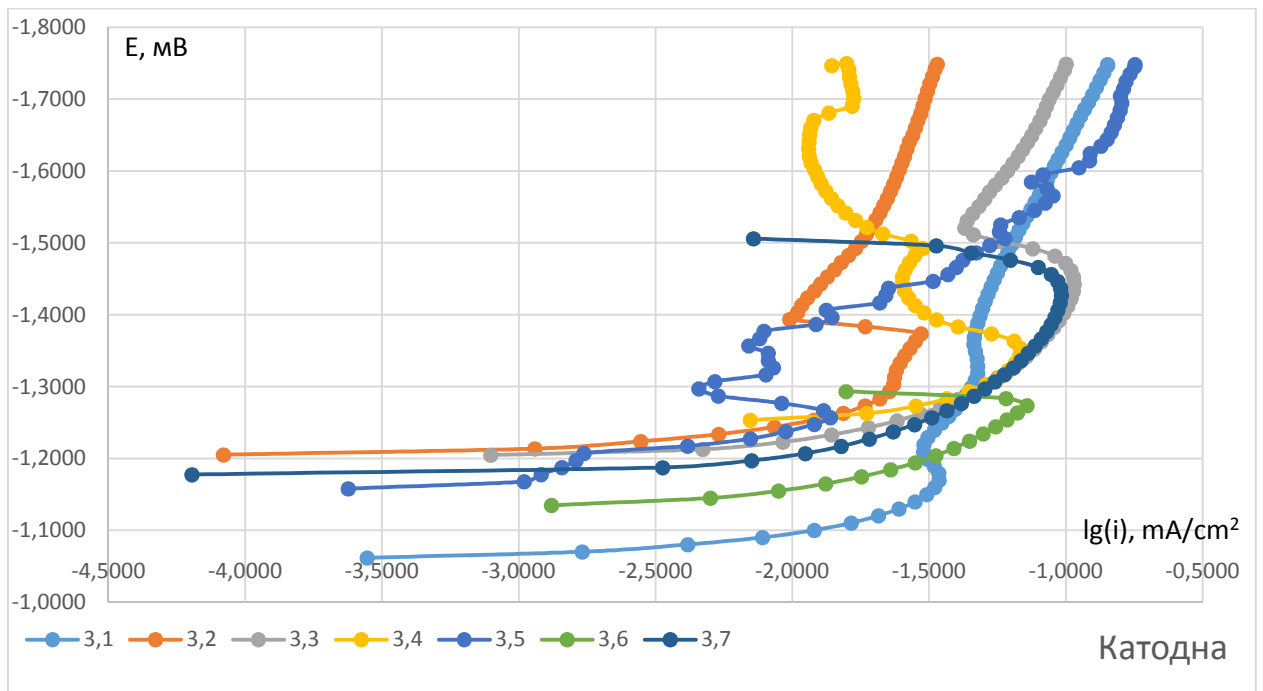


Рисунок А.5 – Катодні поляризаційні криві зразків осаджених в електроліті №3 за різних густин струму.

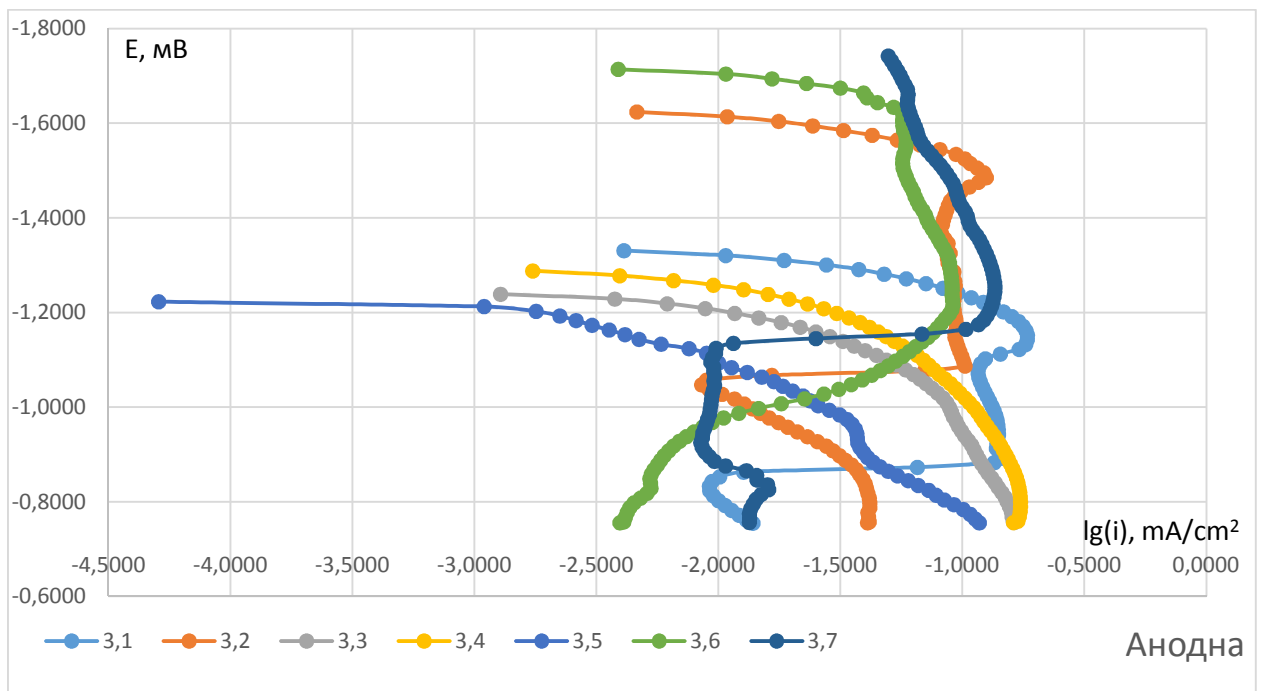


Рисунок А.6 – Анодні поляризаційні криві зразків осаджених в електроліті №3 за різних густин струму.