

**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

«\_\_\_\_\_» грудня 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: «Вплив поверхнево-активних речовин на режим осадження та  
якість цинкового покриття з сульфатного електроліту»**

Виконав: студентка II курсу, групи ХЕ-31мп

Пригалінська Вікторія Миколаївна \_\_\_\_\_

Керівник:

Фроленкова Світлана Василівна, к.т.н., доц. \_\_\_\_\_

Рецензент:

Толстопалова Наталія Михайлівна 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

«\_\_\_\_\_» грудня 2024 р.

**ЗАВДАННЯ**  
**на магістерську дисертацію студенту**  
**Пригалінській Вікторії Миколаївні**

1. Тема дисертації «Вплив поверхнево-активних речовин на режим осадження та якість цинкового покриття з сульфатного електроліту», науковий керівник дисертації Фроленкова Світлана Василівна, затверджені наказом по університету від 08.11.2024р. №5022-с.
2. Термін подання студентом дисертації 09.12.2024р.
3. Об'єкт дослідження: процес електроосадження цинку з сульфатного електроліту під впливом поверхнево-активних речовин.
4. Вихідні дані: Стандартний сульфатний електроліт цинкування
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: провести аналіз літературних джерел щодо впливу поверхнево-активних речовин на процес електроосадження металів і властивості сформованих покриттів; дослідити вплив та визначити оптимальні концентрації аскорбінової, L-аргінінової та лимонної кислот на процес осадження, якість та властивості цинкових покриттів сформованих із сульфатного електроліту.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація магістерської дисертації.
7. Орієнтовний перелік публікацій:
  1. Пригалінська В.М., Фроленкова С.В., Мотронюк Т.І. Вплив складу електроліту цинкування на швидкість осадження металу та якість осаду/Збірка тез доповідей Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (26-29 вересня 2023 р., м. Київ).344с.

2. Viktoriia Pryhalinska, Svetlana Frolenkova The dependence of the quality of the zinc coating and the rate of its formation on the composition of the electrolyte /Science and Technology of the XXI Century: Proceedings of the XXIV International R&D Online Conference for Students and Emerging Researchers (23 November, 2023.) Kyiv, 2023. Part I. 200 p.

#### 8. Консультанти розділів дисертації

| Розділ                   | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата   |                  |
|--------------------------|-------------------------------------------|----------------|------------------|
|                          |                                           | завдання видав | завдання прийняв |
| Розробка стартап проєкту | Керівник магістерської дисертації         |                |                  |

9. Дата видачі завдання 28 жовтня 2024 р.

#### Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання магістерської дисертації                 | Термін виконання етапів магістерської дисертації | Примітка |
|-------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------|
| 1     | Опрацювання наукових джерел та аналіз літературних даних        | 01.10.2024-01.11.2024                            | виконано |
| 2     | Визначення об'єкту, предмету дослідження та постановка завдань  | 01.10.2024-08.10.2024                            | виконано |
| 3     | Підготовка та написання огляду літератури                       | 01.10.2024-01.11 .2024                           | виконано |
| 4     | Експериментальні дослідження                                    | 15.10.2024-29.11.2024                            | виконано |
| 5     | Обробка експериментальних даних та аналіз отриманих результатів | 20.10.2024-29.11.2024                            | виконано |
| 6     | Розробка практичних рекомендацій та бізнес-стратегії            | 07.10.2024-15.11 .2024                           | виконано |
| 7     | Написання основних розділів магістерської роботи                | 01.10.2024-27.11 .2024                           | виконано |
| 8     | Редагування, оформлення роботи та підготовка до подачі          | 27.11.2024-08.12 .2024                           | виконано |

Студент

Вікторія ПРИГАЛІНСЬКА

Науковий керівник

Світлана ФРОЛЕНКОВА

## РЕФЕРАТ

Вплив поверхнево-активних речовин на режим осадження та якість цинкового покриття з сульфатного електроліту

Пригалінська В.М. –Київ: КПІ імені Ігоря Сікорського, ХТФ, ХЕ-31мп

Магістерська дисертація, 2024 рік. Кількість сторінок - 88, таблиць - 15, рисунків - 19, джерел - 29.

У магістерській дисертації досліджено процес осадження цинкового покриття із стандартного сульфатного електроліту цинкування. Проаналізовано вплив запропонованих поверхнево-активних речовин (ПАР) - аскорбінової, L-аргінінової та лимонної кислот, на процес і режим електроосадження цинку та властивості сформованих покриттів. Досліджено вплив концентрацій ПАР на морфологію та корозійну стійкість отриманих цинкових покриттів.

У роботі методом зняття поляризаційних кривих встановлено механізм впливу органічних ПАР на електродні процеси. Масометричним та методом поляризаційного опору визначено корозійну стійкість цинкових покриттів в агресивних середовищах, і вплив на неї наявності добавок ПАР в сульфатному електроліті під час процесу цинкування. Дослідним шляхом встановлено, що серед запропонованих речовин найкращий вплив на якість покриття і його протикорозійні властивості, швидкість осадження і вихід металу за струмом чинить добавка аскорбінової кислоти у кількості 0,2 г/л.

Ключові слова: цинкове покриття, сульфатний електроліт, поверхнево-активні речовини, аскорбінова кислота, L-аргінін, лимонна кислота, корозійна стійкість.

## **ABSTRACT**

The effect of surface-active substances on the deposition mode and quality of zinc coating from sulfate electrolyte

Pryhalinska V. M. – Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Faculty of Chemical Technology, Department of Electrochemical Technologies, ChE-31mp

Master's Thesis, 2024. Number of pages - 88, tables - 15, figures - 19, references - 29.

In the master's thesis, the process of zinc coating deposition from a standard sulfate-based zinc electroplating electrolyte was investigated. The influence of the proposed surfactants (ascorbic acid, L-arginine acid, and citric acid) on the process and conditions of zinc electrodeposition, as well as the properties of the formed coatings, was analyzed. The effect of surfactant concentrations on the morphology and corrosion resistance of the resulting zinc coatings was studied.

The mechanism of organic surfactants' influence on electrode processes was established using the method of polarization curve recording. The corrosion resistance of zinc coatings in aggressive environments was determined through gravimetric and polarization resistance methods, as well as the effect of surfactant additives in the sulfate electrolyte during the zinc plating process. It was experimentally established that, among the proposed substances, the addition of ascorbic acid at a concentration of 0.2 g/L provides the best improvement in coating quality, corrosion resistance, deposition rate, and current efficiency.

**Keywords:** zinc coating, sulfate electrolyte, surfactants, ascorbic acid, L-arginine, citric acid, corrosion resistance.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП .....                                                                                                                 | 7  |
| 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....                                                                                                  | 9  |
| 1.1 Класифікація покриттів: переваги і недоліки. Сфери застосування .....                                                   | 9  |
| 1.2 Електроліти цинкування .....                                                                                            | 14 |
| 1.3 Поверхнево –активні речовини і їх використання при осадження цинкових покриттів .....                                   | 26 |
| 2 МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ДОСЛІДНОЇ ЧАСТИНИ .....                                                                                | 29 |
| 2.1 Електроліт: склад, приготування .....                                                                                   | 29 |
| 2.2 Електроди .....                                                                                                         | 32 |
| 2.2.1 Аноди: склад і попередня підготовка .....                                                                             | 32 |
| 2.2.2 Катоди .....                                                                                                          | 32 |
| 2.3 Процес нанесення цинкового покриття.....                                                                                | 33 |
| 2.4 Корозійні випробування.....                                                                                             | 35 |
| 2.4.1 Масометричний метод визначення швидкості корозії цинкових покриттів в 3%-вому розчині NaCl.....                       | 35 |
| 2.4.2 Електрохімічний метод поляризаційного опору .....                                                                     | 36 |
| 2.4.3 Методика зняття поляризаційних кривих .....                                                                           | 37 |
| 2.5 Контроль якості гальванічного цинкового покриття.....                                                                   | 39 |
| 3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ .....                                                                           | 40 |
| 3.1 Визначення оптимального складу сульфатного електроліту цинкування та режиму електроосадження з нього покриттів .....    | 40 |
| 3.2. Катодні поляризаційні криві в сульфатному електроліті цинкування без та з додаванням поверхнево-активних речовин ..... | 47 |
| 3.3. Корозійні випробування.....                                                                                            | 52 |

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.1. Масометричний метод визначення швидкості корозії .....      | 52 |
| 3.3.2. Вимірювання поляризаційного опору цинкових покриттів .....  | 54 |
| 4. КОМЕРЦІАЛІЗАЦІЯ НАУКОВОЇ РОЗРОБКИ .....                         | 57 |
| 4.3 Розрахунок оптимального рівня собівартості розробки .....      | 70 |
| 4.3.1 Розрахунок собівартості за витратним методом .....           | 70 |
| 4.3.2 Розрахунок собівартості за агрегатним методом .....          | 71 |
| 4.3.4 Розрахунок собівартості за параметричним показником .....    | 72 |
| 4.3.5 Розрахунок собівартості за методом проникнення .....         | 72 |
| 4.3.6 Розрахунок собівартості на основі точки беззбитковості ..... | 73 |
| ВИСНОВКИ .....                                                     | 76 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....                                            | 77 |
| ДОДАТОК А –ТЕЗИ копія .....                                        | 81 |
| ДОДАТОК Б –ТЕЗИ копія .....                                        | 84 |
| ДОДАТОК В –Акт впровадження копія .....                            | 88 |

## ВСТУП

Однією з найбільш важливих проблем сучасного машинобудування та різних галузей промисловості залишається корозія. Як заявляє NACE International (нині відомий як AMPPP – Асоціація з захисту матеріалів і продуктивності) у своєму звіті 2016 року під назвою *"Міжнародні заходи запобігання, застосування та економіки технологій боротьби з корозією (IMPACT)"*, що глобальні витрати на корозію складають приблизно 2,5 трильйони доларів США щорічно, що еквівалентно приблизно 3-4% світового ВВП [1].

Від застосування ефективних захисних покриттів напряму залежить тривалість використання та продуктивність металевих складових у різного роду галузях, чи то будівництво, електроніка або ж автомобілебудування або харчова промисловість. Незмінним елементом в захисті від корозії різних матеріалів, особливо сталі, є застосування цинкових покриттів.

Застосування цинку, з притаманною йому стійкістю до атмосферної та морської корозії, пропонується як практичне та економічне рішення, зокрема за допомогою таких процесів, як гальванічне нанесення покриттів, гаряче цинкування та термічне напилення.

Наразі у світі зростає попит на все більш стійкіші та довговічніші матеріали, що стало поштовхом для приділення значної уваги до розробки та вдосконалення технологій нанесення цинкових покриттів. Ці досягнення обумовлені не тільки необхідністю підвищення стійкості до корозії, але і побоюваннями щодо виснаження природних ресурсів та не зворотнього впливу існуючих технологій на навколишнє середовище.

Умови за яких виживає наша країна підкреслює необхідність оптимізувати процеси осадження цинкових покриттів під економічне споживання енергії та зменшення викидів вуглекислого газу в навколишнє середовище з підвищенням економічної ефективності. Це можливе за рахунок зменшення кількості відходів



гальванічних виробництв та застосування небезпечних речовин чи важких металів, підвищення енергоефективності.

Попри розповсюджене застосування цинкового покриття, його технологія постійно потребує досліджень, розробок та вдосконалень. Варто також зауважити на суворість екологічних норм для різних галузей, таких як скорочення споживання води чи заміна токсичних компонентів, що вимагає необхідності розробки екологічно чистих і майже безвідходних процесів нанесення покриттів.

Якість покриттів має вирішальне значення при визначенні ефективності цинку як захисного корозійно стійкого шару. Важливим чинником, що має вплив на якість цинкового покриття, є режим його нанесення. Різні методи та параметри впливають на захисні властивості, постійність товщини покриття, його адгезію та довговічність.

Дана магістерська дисертація присвячена дослідженню факторів, що впливають на характеристики та якість цинкових покриттів, шляхом вивчення впливу складу електроліту та режиму його осадження.

# 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Класифікація покриттів: переваги і недоліки. Сфери застосування

Металеві покриття можуть виконувати як захисну функцію від корозії, підвищувати їх зносостійкість, твердість, здатність відбивати світло так і декоративну. Існує два види покриттів, що розрізняються за механізмом дії - це катодні, які мають більш позитивний потенціал у порівнянні з основним металом, та анодні, мають більш електронегативний (Рисунок 1) [2].

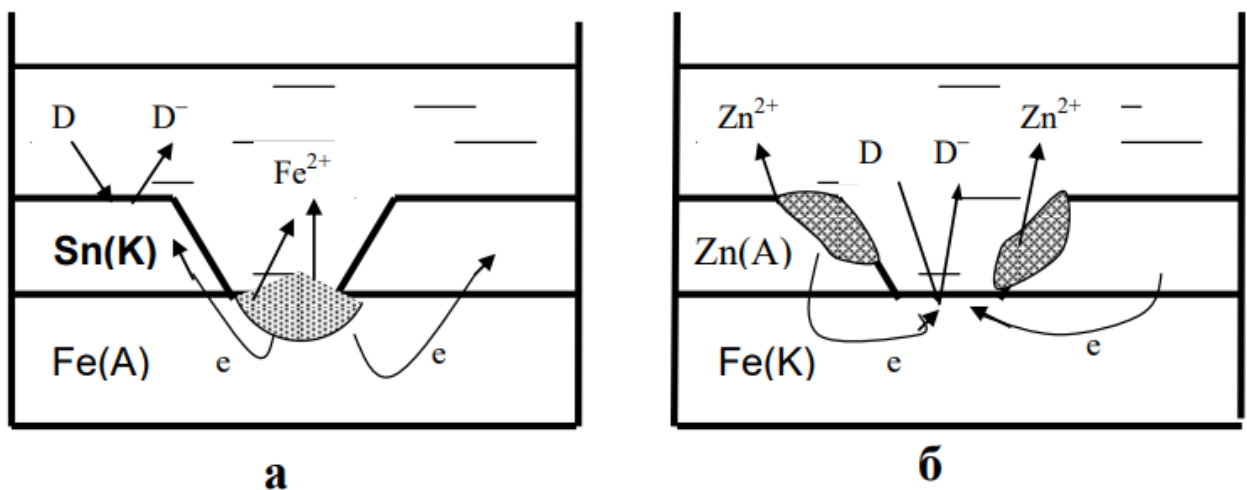


Рис.1.1. Механізм дії катодного (а) і анодного (б) металу[2].

Метали, такі як - мідь, срібло, хром, золото, нікель, олово та свинець, використовуються для нанесення як катодне захисне покриття. Вони діють за принципом механічної ізоляції металу - основи від навколишнього середовища. Головна умова – це утворення суцільних якісних покриттів без наявності пор. Катодні покриття мають перевагу з умови утворення високоміцних, довговічних, гнучких шарів та відносної дешевизни, і важливий недолік – якщо таке покриття пошкоджується, то метал основи стає анодом і руйнується внаслідок електрохімічних процесів.

Цинк, кадмій та алюміній – метали, що є анодними покриттями захищаючи виріб електрохімічно та механічно. Серед недоліків можна виділити крихкість,

особливо це стосується цинку, складність нанесення для алюмінію та високу вартість [2].

Класифікація покриттів за способом нанесення охоплює різноманітні технології, кожна з яких має свої переваги та специфічні особливості та ділиться на два види: хімічні та фізичні. Одним із найбільш поширених хімічних методів є гальванічні покриття: цинкові, хромові та мідні, сформовані шляхом перебігу електролізу. Це процес, під час якого металеве покриття наноситься шляхом протікання електрохімічної реакції. Виріб занурюється в електролітний розчин, що містить іони металу, після чого через систему пропускається електричний струм. Іони металу під дією електричного поля осідають на поверхню деталі, утворюючи захисний шар.

До фізичних або ще називають їх контактними, відноситься гарячий спосіб нанесення, розпилення, порошкове покриття, планування.

Гарячий метод нанесення покриття полягає у зануренні виробу на кілька секунд у ванну з розплавленим металом, який має низьку температуру плавлення, наприклад, цинк, олово, свинець або алюміній. Використовується даний спосіб для покриття готових виробів із чавуну, сталі, чи напівготові, як-от труби, дроти, листи. Товщина покриття варіюється з мікрометрів до міліметрів і залежить від сфери застосування готового виробу [3].

Планування або ж термомеханічний спосіб використовують для захисту від корозії листів, резервуарів, автоклавів, фасонних виробів у хімічній, нафтопереробній, харчовій та інших галузях промисловості. За допомогою такого способу можна отримати двошарові та більше шарові покриття. Як основа слугують метали та сплави (вуглецева та нержавіюча сталі, дюралюміній та сплави міді), що мають високі зварювальні властивості. Як метал покриття використовують корозійно-стійку сталь, нікель, молібден, титан та алюміній. Співвідношення товщини плануючого шару до основного металу може становити від 3% до 60% [3].

Порошкові покриття — це дрібно подрібнені полімерні композиції у формі сухого сипучого дрібного порошку, який плавиться і «отікає» при підвищених

температурах, утворюючи гладку поверхню з покриттям при нанесенні на основу. Захисні покриття поверхонь на основі порошкових покриттів є особливо корисними з точки зору екологічної відповідності, оскільки порошкові фарби зазвичай не містять органічних розчинників і не виділяють органічних сполук під час випікання чи термічного затвердіння[4].

Цинк – це блакитно-білий метал, що з часом тьмяніє на повітрі. Він входить до складу земної кори в кількості 78 частин на мільйон, що робить його 23-м за поширеністю елементом. Отримують цинк із руд шляхом випалу та відновлення коксом або ж електролізом. У 2002 році світове виробництво цинку склало приблизно 8,36 мільйона тонн, з яких дві третини отримані з руд, а решта – з перероблених матеріалів. Завдяки легкості видобутку і низькій вартості (приблизно \$1,2 за кілограм у 1998 році) цинк став третім за популярністю кольоровим металом після алюмінію і міді. Приблизно чверть всього виробленого цинку йде на виготовлення сумішей, зокрема оксиду цинку, який використовують як добавку в автомобільних шинах та як пігмент у фарбах. Органо цинкові сполуки також мають велике значення в електронній промисловості для осадження напівпровідників[5].

Цинк є важливим біологічним елементом, присутнім в організмі людини в кількості 2-3 грами. Він є частиною понад 300 ферментів, включаючи карбоксипептидазу, алкогольдегідрогеназу, супероксиддисмутазу та різноманітних білків, таких як "цинкові пальці", що мають важливу роль у зв'язуванні ДНК[5].

Цинк вважається новим класом біорозкладаних металів завдяки своїй проміжній швидкості розкладання порівняно з магнієм і залізом. Хоча тривимірний друк біоматеріалів на основі Zn ще не є таким поширеним, як для інших металів, дослідження в цьому напрямку активно тривають. Цинк є перспективною альтернативою біоматеріалам на основі магнію та заліза для певних біомедичних застосувань, таких як ортопедична регенерація і серцево-судинна терапія, завдяки своїй високій стійкості до корозії. Важливо відзначити, що біоматеріали на основі Zn повністю біорозсмоктуються без надмірного

виділення водню, що є перевагою у порівнянні з магнієвими сплавами. Однак чистий цинк має обмежені механічні властивості, зокрема низьку втомну міцність і опір повзучості. Для покращення механічних характеристик використовуються різні сплави цинку, такі як Zn-Mg, Zn-Ag і Zn-Al. Потребують подальших досліджень покращення межі текучості, межі міцності на розтяг і деформації цинкових біоматеріалів [5].

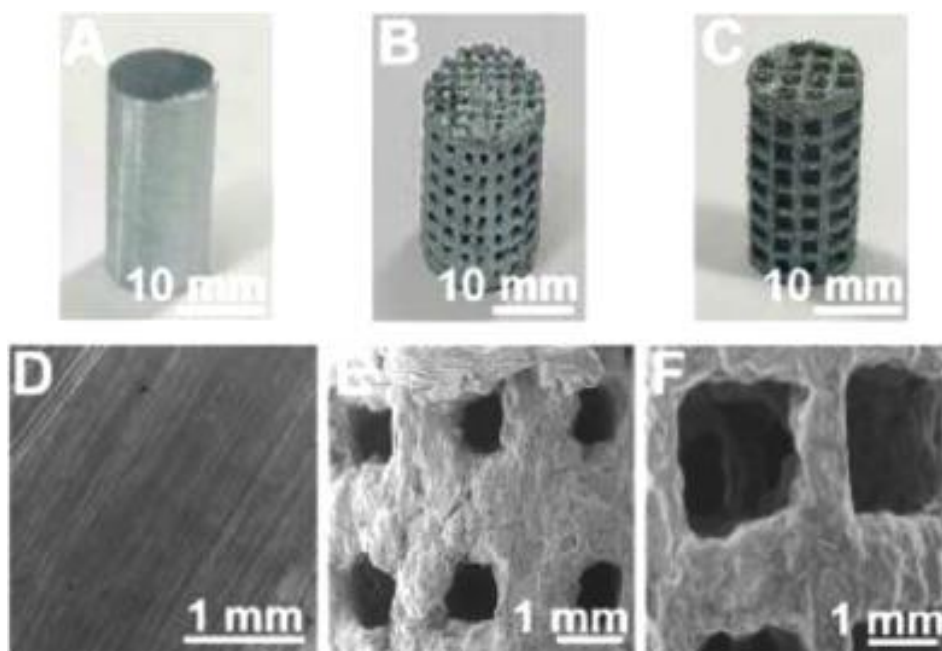


Рис.1.2. Цинкові каркаси з різною пористістю та їхні відповідні SEM зображення [6]

Перспективні медичні застосування цинкових біоматеріалів включають пристрої для закриття ран, ортопедичні пристрої та серцево-судинні стенти. Цинк демонструє бажану швидкість розпаду, що робить його перспективним матеріалом для цих застосувань. Він також сприяє важливим біологічним процесам, таким як стимуляція росту нової кістки, збереження кісткової маси та експресія генів. Однак висока сприйнятливість цинку до старіння може призвести до виходу з ладу медичних пристроїв як під час зберігання, так і в людському організмі [7].

Технології нанесення цинового покриття збереглися практично незмінними протягом двохсот років, проте останнім часом ведеться інтенсивне дослідження в області застосованих електролітів, у зв'язку з новими вимогами у всіх галузях застосування покриття. Ці дослідження зосереджені на вдосконаленні процесу оцинкування та створенні інноваційних типів цинкових покриттів, які відповідають сучасним промисловим та екологічним стандартам.

Основне використання цинку – це гальванізація сталевих та залізних виробів, зокрема автомобільних кузовів. Цинкові сплави також широко застосовуються в будівництві дахів та виготовленні автомобільних деталей методом лиття під тиском. В електроніці цинк має важливу роль у виготовленні анодних батарей, таких як елементи Даніеля, а також у новітніх повітряно-цинкових батареях, що забезпечують тривалий час роботи [5].

Цинкове покриття є одним із найефективніших способів підвищення антикорозійної стійкості металів. Цинк захищає сталь як фізично, ізолюючи поверхню металу від впливу агресивного середовища, так і електрохімічно в місцях пошкодження покриття, де цинк у гальванічній парі виступає анодом[8]. Щороку у світі оцинковують близько 25 мільйонів тонн сталі. Водночас, варто зазначити, що сполуки цинку мають токсичні властивості і стають нестійкими при нагріванні в кислому середовищі. Тому для деталей, які контактують з харчовими продуктами, оцинковану поверхню додатково захищають лакофарбовими або полімерними покриттями [9].

Оксидно-гідроксидні сполуки цинку мають амфотерні властивості, тому як у кислотних ( $\text{pH} < 6$ ), так і в лужних ( $\text{pH} > 12,5$ ) середовищах корозія цинку прискорюється, заважаючи утворенню захисних плівок. При значеннях  $\text{pH}$  від 6 до 12,5 цинк пасивується і кородує повільніше [9]. Надійність захисту матеріалу напряму залежить від товщини та якості покриття. Гальванічне цинкування має великий діапазон товщин, що підходить як для легких умов експлуатації (5-10 мікрометрів), та більш агресивних середовищ або тривалого терміну служби (ближче до 40). Також вона може досягати навіть до 0,5 міліметра в масштабах сучасних умовах промислового виробництва деталей [10].

Цинкові покриття не застосовують для деталей, що експлуатуються в морському та тропічному кліматах, а також в атмосферах з вмістом летючих продуктів, що виділяються під час старіння органічних матеріалів (таких як оліфи, синтетичні смоли, хлоровані вуглеводні). Ці покриття швидко руйнуються, якщо контактують у замкнених просторах із свіжопофарбованими або промасленими деталями[11-12].

Таблиця 1.1. Товщини цинкового покриття відносно умов експлуатації [11]

| Умови експлуатації                                                                                                                                                                                                                                                    | Діапазон товщин,<br>мкм |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Легкі умови. Опалювальні та вентильовані приміщення. Відносна вологість $65 \pm 15\%$ при температурі $25^{\circ}\text{C}$                                                                                                                                            | 6-9                     |
| Середні умови. Відсутність атмосферних опадів, неопалювальні приміщення, атмосфера забруднена незначною кількістю промислових газів. Температура повітря від $-60$ до $+60^{\circ}\text{C}$ , відносна вологість $95 \pm 3\%$ при температурі $+30^{\circ}\text{C}$ . | 15-18                   |
| Жорсткі умови. Експлуатація на відкритому повітрі (тропічні умови). Вплив атмосферних опадів, забруднене промисловими газами середовище. Відносна вологість $95 \pm 3\%$ при температурі $+35^{\circ}\text{C}$ .                                                      | 24-30                   |
| Експлуатація в особливих умовах. Тривале перебування у воді. Атмосфера насичена промисловими газами.                                                                                                                                                                  | 36-42                   |

## 1.2 Електроліти цинкування

Основної метою електролітичного цинкування є створення якісного захисного шару цинку на поверхні металу основи. Ключовою частиною технології є вибір електроліта відповідно до запиту функціонування вибору. Правильна підготовка розчину забезпечить рівномірне осадження іонів цинку на



поверхні під дією електричного струму. Властивість електроліту значною мірою відповідає за фізико-хімічні властивості, довговічність, якість та швидкість осадження покриття. Електроліти для цинкування відрізняються за складом, особливостями застосування та технологічними параметрами. Їх умовно поділяють на дві великі групи: прості кислі та комплексні лужні електроліти.

Слабко-кислі розчини цинкування застосовують для осадження покриття на кріплення, листи, штуцери, дроти, тобто деталі відносно простої конфігурації. А також для обробки виробів зі спеціальних марок сталі (наприклад, У8), які піддаються процесу гартування. Ця технологія спрямована на закріплення кристалічної структури сталі, що наближається до аустенітної фази [13].

Кислі електроліти найчастіше використовують в промислових умовах завдяки їх можливості швидко осаджувати цинк у великих об'ємах, що є великою перевагою. Також варто виділити низьку чутливість до чистоти поверхні виробу та можливість застосування у великомасштабних виробництвах.

### *Сульфатні електроліти*

Сульфатні електроліти є найбільш поширеними електролітами цинкування. Основним компонентом таких розчинів є сульфат цинку ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Його розчинність при температурі  $25^\circ\text{C}$  складає 579 г/л. При використанні концентрованих електролітів є ймовірність утворення дендритів на осаді, що може призвести до підвищеного витрачання хімічних речовин і погіршення якості покриття. Тому оптимальна концентрація  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  для електролітів, що працюють при кімнатній температурі ( $20\text{-}25^\circ\text{C}$ ) та катодній густині струму  $2\text{-}3 \text{ А/дм}^2$ , з рН  $4\text{-}4,5$ , складає  $200\text{-}300 \text{ г/л}$  [12].

Склад сульфатного електроліту (г/л) [14]:

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 200\text{...}300$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} - 30$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - 50\text{...}100.$



Для цинкування рухомих стрічок і дротів температура електроліту зазвичай підвищується до 40-50°C, а концентрація сульфату цинку може бути збільшена до 400-600 г/л. Це дозволяє досягти швидшого осадження покриття. Приклад складу електроліту для цинкування: дротів і листів може бути наступним, г/л[12]:

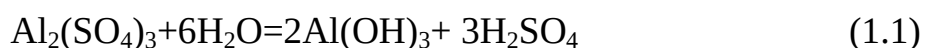
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 570 - 600$

$\text{H}_3\text{BO}_3 - 7,5-15$

$t^\circ - 40-50^\circ\text{C}$

$\text{Вс}_{\text{Zn}} \approx 96\%$ .

Щоб поліпшити якість покриття, до електроліту додають різні добавки. Для підвищення електропровідності розчину включають натрієвий сульфат ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) у кількості 50-100 г/л. Щоб стабілізувати рН, покращити електропровідність та контроль перенапруги виділення цинку, в електроліт необхідно ввести буферні добавки, такі як сульфат алюмінію ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), борна кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) і солі оцтової кислоти. Додавання сульфату алюмінію в кількості 25-50 г/л при рН 3,5 – 4,5 надає осадженому покриттю привабливого вигляду. При рН більше 4,5 відбувається гідроліз:



Введення поверхнево-активних речовин (ПАР) також покращує якість покриттів. Оскільки цинкові поверхні в кислотних електролітах мають негативний заряд, до складу електроліту слід додавати ПАР катіонного типу, а також колоїди, наприклад столярний клей або декстрин (приблизно 10 г/л).

Для досягнення блиску покриттів використовують добавки, такі як поліакриламід, нафталіндисульфо кислота, тіокарбамід, ДЦУ і У-2. ДЦУ представляє собою ацетат конденсації диціанаміду з формальдегідом, а добавка У-2 утворюється в результаті конденсації диціанаміду з уротропіном в оцтовій кислоті[12].

### *Хлоридний електроліт*

Якщо порівнювати хлоридний електроліт з сульфатним, то перший має вищу розсіювальну здатність, але є більш корозійним для компонентів обладнання через високий вміст хлоридних іонів [15]. Це можна пояснити кількома факторами, серед яких труднощі в отриманні хімічно чистого хлориду цинку  $ZnCl_2$ , висока активність хлорид-іонів, що призводить до швидкого зношування анодів і порушення балансу між анодними та катодними процесами, а також недостатнє промивання від хлорид-іонів, яке може прискорювати корозію отриманого цинкового покриття [12].

Приклад складу хлоридного розведеного електроліту для цинкування (г/л) [12]:

|              |            |
|--------------|------------|
| $ZnCl_2$     | 60 – 120   |
| KCl          | 180 – 230  |
| $H_3BO_3$    | 15 – 30    |
| Лимеда НЦ-10 | 30 – 70    |
| Лимеда НЦ-20 | 2,5 – 5,0. |

Для нанесення блискучих покриттів на деталях складного профілю дотримуються наступних умов:

|           |                             |
|-----------|-----------------------------|
| $i_k$     | 0,5 – 3,0 А/дм <sup>2</sup> |
| $t^\circ$ | 15 – 30 °С                  |
| pH        | 4,5 – 5,5.                  |

Нещодавно була розроблена та успішно впроваджена у виробництво нова двокомпонентна добавка для блискучих покриттів, що отримала позитивні відгуки: «ЕКОЛ-цинк-БСК-А» і «ЕКОЛ-цинк-БСК-Б». Ці добавки надають відмінні декоративні властивості. Основна добавка — «ЕКОЛ-цинк-БСК-А». Її додавання в електроліт (30-50 мл/л) утворює світле напівблискуче покриття. Добавка А дозволяє розширити зону високої густини струму на покритті,

уникнути дефектів, досягти пластичного цинкового покриття та стабілізувати електроліт для подальшого введення добавки Б.

Для досягнення дзеркально блискучого покриття вводиться добавка «ЕКОЛ-цинк-БСК-Б». При її додаванні в електроліт (0,5-2 мл/л) досягається дзеркально блискуче покриття. Добавка Б також допомагає розширити область отримання якісного покриття при низьких значеннях струму [14,16].

Приклад складу слабокислого електроліту з добавками А і Б (г/л) [14,16]:

$\text{ZnCl}_2$  40-50

KCl 150-200

$\text{H}_3\text{BO}_3$  25-30

ЕКОЛ-цинк-БСК-А 30-50

ЕКОЛ-цинк-БСК-Б 0,5-2,0.

Лужні електроліти складаються з розчинів солей цинку, доповнених лужними компонентами, такими як їдкий натрій або калій. Вони характеризуються м'якішим впливом на матеріали і кращим контролем процесу осадження цинку. Лужне цинкування дозволяє досягти більш рівномірного та щільного покриття, що особливо важливо для виробів зі складними геометричними формами, які мають високі вимоги до захисту. Таке цинкування використовується для обробки виробів із так званої «м'якої» сталі, де процес нанесення цинкового покриття є відносно простим і вимагає лише однієї ванни для травлення в хлоридній кислоті (концентрація 100-200 г/л).

Комплексні ціанідні електроліти для цинкування також класифікуються як лужні[13]. Електроліти, що ґрунтуються на комплексоутворювачах, використовуються для створення спеціалізованих видів покриттів з поліпшеними характеристиками. Вони забезпечують високу якість нанесеного покриття, контроль кристалічної структури осадженого цинку, а також можливість отримання покриттів при низьких температурах. У таких електролітах поляризація при виділенні цинку досягає значних значень, що сприяє формуванню дрібнокристалічних і щільних осадів. Завдяки високій поляризованості підвищується розсіювальна здатність розчинів. Однак їх

використання має свої недоліки, зокрема низьку продуктивність, адже зростання густини струму знижує вміст цинку в осаді. Карбонізація електроліту також зменшує його стабільність, існує ризик наводнювання сталі, а процес приготування електроліту є більш складним в порівнянні з кислими розчинами. Крім того, очищення стічних вод після таких процесів є ускладненим, а у випадку ціанідних електролітів необхідно враховувати токсичність ціаніду, що вимагає наявності потужної місцевої вентиляції. Обмеження у використанні таких електролітів також пов'язані з високою вартістю компонентів і складністю контролю їх параметрів.

### *Ціанідний (ціаністий) електроліт*

Ціаністі електроліти використовують у промисловості для нанесення покриттів на деталі різної форми — як прості, так і складні за конфігурацією. Нанесення цинку з ціанідного електроліту, основним компонентом якого є комплексна сіль  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ , вимагає значних затрат енергії активації, що призводить до підвищеної поляризації. Чим вища концентрація іонів  $\text{CN}^-$  в електроліті, тим більше утворюється ціанідного комплексу, що підвищує перенапругу виділення цинку  $\eta_{\text{Zn}}$ . Це, в свою чергу, сприяє формуванню дуже дрібнозернистої структури та рівномірнішої товщини в порівнянні з осадами, отриманими з кислих електролітів без спеціальних добавок. Це в свою чергу покращує розсіювальну здатність електроліту, хоча й знижує  $\text{Vc}_{\text{Zn}}$ , оскільки константа нестійкості ціанідного комплексу  $K_{\text{н}}$  коливається в межах  $10^{-19}$  -  $10^{-24}$ .

Припустима густина струму в ціаністих електролітах зазвичай нижча, ніж у кислих. Без спеціальних добавок у ціаністих електролітах спостерігається значне наводнення сталевих деталей, що призводить до суттєвого погіршення їх механічних властивостей після цинкування: знижується пластичність і зростає схильність сталі до руйнування. Тому електролітичне цинкування деталей, виготовлених зі сталей з межею міцності 1400 МПа і більше, є неприпустимим. Ще одним серйозним недоліком ціаністих електролітів є їх надзвичайно висока токсичність, пов'язана з випаровуванням синильної кислоти як під час роботи з

електролітом, так і при його приготуванні. Нестабільність складу електроліту пояснюється зменшенням кількості цинкової солі, викликаним можливим пасивуванням анодів і їх розчиненням у лужному середовищі. Через взаємодію з вуглекислим газом і наступне утворення карбонатів в об'ємі, розчин не підлягає перемішуванню [12, 14, 16].

З метою досягнення значень  $V_{\text{C}_{\text{Zn}}}$  у межах 80–90 %, в електроліт додається NaOH, що підвищує електропровідність, зменшує гідроліз NaCN та збільшує вихід цинку.



Якщо вміст NaOH підвищується, зростає кількість цинкатного комплексу ( $K_{\text{н}} = 10^{-12}$ ), що позитивно впливає на  $V_{\text{C}_{\text{Zn}}}$ , але знижує  $\eta_{\text{Zn}}$  і розсіювальну здатність розчину [12].

Приклад ціанідного електроліту з наступним складом (г/л)[12]:

|                                                                                  |                       |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| ZnO                                                                              | 10...45               |
| NaCN                                                                             | 20...90               |
| NaOH                                                                             | 60...85               |
| Блискоутворювач БЦУ                                                              | 3...4                 |
| Na <sub>2</sub> S                                                                | 0,3                   |
| $i_{\text{к}}$                                                                   | 1÷5 А/дм <sup>2</sup> |
| $(i_{\text{к}} = 0,5 \div 2 \text{ А/дм}^2 \text{ для цинкування без добавок});$ |                       |
| $t^{\circ}$                                                                      | 18 – 35 °С;           |
| pH                                                                               | 10...13.              |

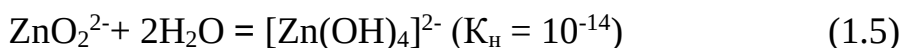
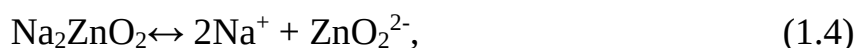
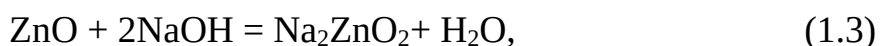
### *Цинкатний електроліт*

Цинкатні електроліти, на відміну від ціанідних, не містять токсичних і дефіцитних речовин, є простішими та стабільнішими за складом і забезпечують високу продуктивність при роботі. Основу цинкатних електролітів складають комплексні солі цинку  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$  або  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$  та вільний луг KOH і NaOH.

У такому розчині цинк присутній у формі іонів  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , які на катоді переважно відновлюються до частинок  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$  та  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Невелика катодна поляризація призводить до утворення крупнокристалічного осаду з нерівномірною товщиною покриття. Це може бути наслідком включення дрібних частинок цинку в осад на катоді, які виникають через розсіпання цинкових анодів під час їх розчинення. Без додавання спеціальних домішок, навіть при низьких густинах струму, осад цинку може виділятися у вигляді губчастої структури. Для досягнення щільного і рівномірного осаду до цинкатних електролітів додають 1–4 г/л поліетиленіміну або поліетилен-поліаміну, що дозволяє працювати при значних густинах струму.

Вихід цинку за струмом при густині струму в межах 1–4 А/дм<sup>2</sup> майже не змінюється та становить приблизно 95–97%, не будучи особливо залежним від умов електролізу. Основними компонентами цинкатних електролітів є оксид цинку  $\text{ZnO}$  і луг  $\text{NaOH}$ , які вступають у реакцію, утворюючи сіль цинку  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$  [12, 14]:



Приклад цинкатного електроліту (г/л) [12]:

|                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| $\text{ZnO}$            | 10 – 17                 |
| $\text{NaOH}$           | 90 – 120                |
| Добавка ЛВ-4584         | 4 – 6 мл/л              |
| $t^\circ$               | кімнатна;               |
| $i_k$                   | 1 – 4 А/дм <sup>2</sup> |
| $\text{Вс}_{\text{Zn}}$ | 85 – 95 %.              |

Концентрація  $\text{ZnO}$  може бути в межах 10 – 35 г/л.

На катоді переважно проходить відновлення часток  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ , але можливе в деяких випадках відновлення іонів цинку з  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ :



Для забезпечення стійкості комплексу NaOH повинен бути у надлишку в розчині електроліту. Якщо його кількість буде недостатньою, електропровідність знижується, і може випадати осад гідроксиду цинку. Однак надмірна концентрація NaOH зменшує вихід цинку за струмом, покриття стають губчастими, а аноди розчиняються швидше через хімічні реакції. Для стабільного розчинення цинкових анодів кількість вільного лугу повинна перевищувати концентрацію цинку в розчині. Оптимальним є співвідношення концентрації лугу до цинку 9–10 (у гекв/л). При менших значеннях електропровідність електроліту знижується, що призводить до утворення осаду  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Підвищена концентрація вільного лугу, навпаки, знижує ефективність процесу, сприяє прискореному розчиненню анодів і утворенню губчастого покриття [12, 14].

При катодній густині струму  $i_k > 4 - 5 \text{ А/дм}^2$ , аноди легко пасивуються

$$\left( \frac{i_k}{i_a} \right) = 2.$$

У цинкатних електролітах на катоді домінує концентраційна поляризація, що призводить до зростання густини струму зі збільшенням температури та концентрації цинку в розчині. Концентрація Zn у розчині відіграє ключову роль у рівномірності розподілу металу на катоді, забезпечуючи рівний шар покриття. Для покращення цього процесу, до електроліту часто додають сполуки більш електропозитивних металів, таких як олово (Sn) і свинець (Pb), які переводяться в розчин і впливають на структуру осаду  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ :



Однак ці електроліти характеризуються низькою продуктивністю. Наявність солей ртуті, олова та свинцю сприяють підвищенню розсіювальної здатності електролітів завдяки низькій густині струму. Особливо шкідливим є

наявність в розчині іонів  $\text{Sn}^{2+}$ , які можуть призводити до утворення темних, губчастих покриттів, що суттєво погіршує якість осадженого шару [18].

Було розроблено композиції органічних добавок, які дозволяли отримувати дрібнокристалічні, щільні осади, рівномірні за товщиною, що значно поліпшувало якість покриття та його експлуатаційні характеристики.

ДХТИ – 150

Лімеда НБЦ

ЛВ 8490 (Карат).

Наявність у цинкатному електроліті таких домішок, як нітрати, біхромати та пероксид водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), негативно впливає на катодний процес. Вони знижують вихід металу за струмом та погіршують рівномірність його розподілу по поверхні деталі через зменшення розсіювальної здатності електроліту [12, 14].

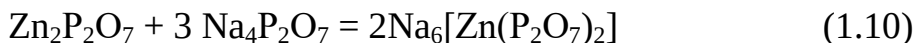
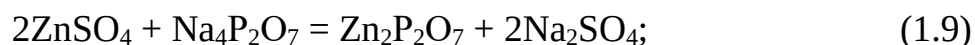
### *Пірофосфатні електроліти*

У пірофосфатних електролітах потенціали, що виникають на катоді під час осадження цинку, мають більш негативні значення порівняно з кислими електролітами. Підвищена катодна поляризованість і зниження виходу цинку за струмом при збільшенні густини струму в таких електролітах сприяють більш рівномірному осадженню металу по поверхні катода. Якість отриманого осаду значною мірою залежить від таких факторів, як рН, концентрація вільного  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а також від температури [12, 17].

Цинковий пірофосфатний комплекс утворюється внаслідок реакції сульфату цинку  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (або гідроксиду цинку  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , оксиду цинку  $\text{ZnO}$ ) з пірофосфатами калію, натрію або амонію. Пірофосфат калію  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  характеризується кращою розчинністю, проте він є дорожчим і менш доступним. Тому зазвичай застосовується пірофосфат натрію  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

Під час взаємодії цих компонентів спочатку утворюється драглистий осад  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , який потім розчиняється у надлишку пірофосфату натрію, утворюючи комплексну цинкову сполуку [12]:





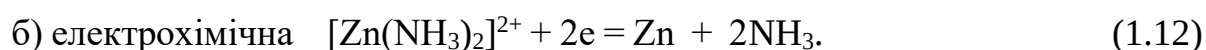
Цинкові аноди мають схильність до пасивації, особливо при роботі електроліту на знижених температурах. Для запобігання цьому процесу використовують депасиватори, такі як сегнетова сіль, хлорид амонію та цитрат амонію. У разі додавання депасиваторів площа анодів повинна бути в 2-3 рази більшою за катодну.

Температура електроліту зазвичай підтримується в межах від кімнатної до 50 °С, а при додаванні поверхнево-активних речовин (ПАР) її оптимальний діапазон становить 30-35 °С [12].

Електроліт, що застосовується для осадження блискучих покриттів, має наступний склад, г/л[12]:

|                                           |                           |
|-------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 60 – 70                   |
| $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$          | 300 – 330                 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$             | 45 – 55                   |
| Сульфанілова кислота                      | 0,1 – 0,5                 |
| $i_k$                                     | 0,5 – 2 А/дм <sup>2</sup> |
| $t^\circ$                                 | 20 – 50 °С                |
| pH                                        | 8,5 – 9,0                 |
| $\text{Вс}_{\text{Zn}}$                   | 85 - 92 %.                |

В даному пірофосфатному електроліті утворюється змішаний комплексний іон  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ . Сповільненими стадіями при електроосадженні цинку є [12]:



Вироби, такі як трубки різних діаметрів, проходять процес цинкування у комплексних пірофосфатних електролітах. У таких електролітах етилванілін показав себе як ефективний блискоутворювач, що значно покращує якість покриття.

Електроліт наступного складу може бути рекомендований для використання в процесах цинкування, г/л[19]:

|                                           |                         |
|-------------------------------------------|-------------------------|
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 50 – 60                 |
| $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$         | 300 – 330               |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$             | 15 – 20                 |
| Препарат ДС-10                            | 2 – 4                   |
| Етилванілін                               | 1 – 3                   |
| $i_k$                                     | 1 – 3 А/дм <sup>2</sup> |
| $t^\circ$                                 | 50 – 55°C               |
| pH                                        | 8,0 – 8,3;              |

Електроліти цього типу вимагають високого рівня організації виробничого процесу. Підготовчі операції, такі як знежирення і травлення, повинні проводитися відповідно до встановленого регламенту. При двозмінному режимі роботи заміну електролітів для травлення та знежирення необхідно здійснювати раз на тиждень, щоб забезпечити належну якість цинкування.

Переваги даного процесу включають: високу поляризацію при виділенні цинку  $\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)$ , що сприяє формуванню дрібнокристалічних осадів, а також значну електропровідність електроліту, що підвищує його розсіювальну здатність і поляризованість під час електроосадження цинку.

Однак існують і недоліки: значення густини струму можуть бути низькими (до 1 А/дм<sup>2</sup>), знижується вихід цинку при збільшенні густини струму, аноди мають схильність до пасивації, а також такі електроліти є дорогими у порівнянні з сульфатними та цинкатними.

### **1.3 Поверхнево –активні речовини і їх використання при осадження цинкових покриттів**

Застосування поверхнево активних речовин (ПАР) при електролітичному нанесенні цинкових шарів має велике значення для поліпшення властивостей покриття, таких як адгезія, корозійна стійкість і рівномірність розподілу металу по поверхні.

Застосування ПАР є ефективним не лише безпосередньо в процесах осадження цинку, а і при експлуатації готових цинкових шарів. В джерелі [20] описано застосування покриття як високо потенційного анодного матеріалу в лужних батареях. Вибір даного покриття обумовлено високою питомою енергією, низькою вартістю та не токсичністю. Однак при зниженні концентрації лугу у розчинах відбувається пасивація цинкової поверхні, що суттєво обмежує ємність анода та його потужність. Пасивація цинкового анода в розведених лужних розчинах відбувається через утворення пасивної плівки на поверхні, що складається з двох шарів: зовнішнього (білий флокулянтний осад) та внутрішнього (щільна плівка ZnO). Цей шар обмежує подальше розчинення цинку, знижуючи його реакційну здатність. Для запобігання пасивації застосовуються концентровані лужні розчини або додавання електролітичних домішок, які модифікують поверхню електрода і знижують блокуючу дію пасивної плівки на дифузії іонів цинку у розчин [20].

Застосування ПАР, таких як до децилсульфат натрію (SDS), до децилбензенсульфонат натрію (SDBS) і сульфосукцинат натрію (AOT), дозволяє пригнічувати катодний процес на цинковій поверхні, збільшуючи перенапругу виділення водню і таким чином знижуючи струм виділення водню. При цьому ПАР адсорбуються на поверхні металу, створюючи захисний шар, який перешкоджає корозії. Найвищий інгібіторний ефект спостерігається при концентраціях, близьких до критичної концентрації міцелярної асоціації (CMC)[20].

Дослідження поляризаційної поведінки цинку в нейтральних та лужних розчинах з ПАР показали, що в присутності цих речовин знижується перенапруга виділення водню, особливо у розведених лужних розчинах. Це свідчить про меншу адгезію та пористість пасивної плівки, утвореної в присутності ПАР, що дозволяє збільшити ємність анодів у лужних батареях [20].

Згідно з дослідженнями, ПАР, що вводяться в електроліти, можуть суттєво поліпшити захисні властивості цинкових покриттів. Наприклад, дослідження [21] показало, що використання ПАР, таких як поліетиленполіамін, позитивно впливає на структуру покриттів, зменшуючи їх пористість і збільшуючи адгезію до основи. Вони адсорбуються на поверхні електродів під час катодної поляризації, підвищуючи надлишкову перенапругу кристалізації та створюючи умови для формування дрібнокристалічної щільної структури.

Для дослідження впливу ПАР на цинкування були використані різні методи, включаючи електронну мікроскопію для оцінки якості покриттів, а також мікроаналіз для визначення складу цинкових покриттів. Дослідження виявило утворення рівномірних покриттів з хорошою адгезією, що мають світло-сірий матовий вигляд. Встановлено, що оптимальні умови електролітичного цинкування полягають у використанні електролітів, що містять сульфат цинку, сульфат натрію та алюміній, в поєднанні з ПАР. Наприклад, для отримання покриттів використовувалися електроліти з концентрацією сульфату цинку 215 г/л, сульфату алюмінію 30 г/л, сульфату натрію 100 г/л та ПАР у кількості від 0,5 до 2 г/л [21].

Також широко використовується метод різних комбінацій добавок, зокрема цетилтриметиламонію броміду (СТАВ), саліцилальдегіду (SAL) та оцтової кислоти (АА). Їхній вплив полягає в підвищенні щільності нуклеації, зменшенню розміру зерен і поліпшенню орієнтації кристалів у покритті, що підтверджується результатами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та рентгенівських дифракційних досліджень (XRD).

В [22] наведені приклади комбінації певних органічних добавок, введення яких в електроліт під час електроосадження забезпечує синергетичний ефект,

що позитивно впливає на згладжування поверхні покриття підвищуючи ступінь відбиття поверхнею до 75%, сприяючи формуванню однорідного, компактного та яскравого цинкового покриття [22].

Процес електроосадження цинку супроводжується підвищенням газовиділенням, адгезією бульбашок водню на катоді, і як результат, утворенням пітингу на поверхні покриття. В цьому випадку, є доцільним застосування ПАР як диспергаторів, тобто речовин, які адсорбуючись на катоді та знижуючи міжфазну напругу, сприяють дифузії водневих іонів в об'єм розчину. Адсорбція ПАР на поверхні електрода не перешкоджає реакції переносу заряду, але поляризує електрод, що впливає на швидкість електронного переносу. Адсорбція залежить від заряду ПАР. Наприклад, катіонні ПАР взаємодіють з поверхнею катоду завдяки позитивному заряду, тоді як аніонні та молекулярні ПАР мають більше саме блокуючі ефекти [23].

Дослідження [24] показали, що концентрація ПАР впливає на осциляцію потенціалу осадження цинку, а різні типи ПАР відрізняються за амплітудою потенціалу, що також впливає на морфологію осадження. Згідно з результатами, отриманими за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії, значення поляризаційного опору ( $R_p$ ), яке прямо пропорційне корозійній стійкості, було найвищим для покриттів, отриманих за наявності ПАР катіонного типу — цетилтриметиламоній броміду (СТАВ). Покриття з аніонним ПАР — лаурилсульфатом натрію (SLS) і молекулярним — Тритоном Х-100 демонстрували високу корозійну стійкість, тоді як покриття без використання ПАР виявилися найменш стійким до процесу корозійного руйнування [24].

Подальші дослідження, спрямовані на вивчення впливу ПАР як при безпосередньому формуванні покриття, так і при його фінішній обробці, для підвищення експлуатаційних характеристик в різних корозійних середовищах, можуть надати додаткові відомості про можливість їх застосування для покращення характеристик цинкових покриттів у різних галузях промисловості.

## 2 МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ДОСЛІДНОЇ ЧАСТИНИ

### 2.1 Електроліт: склад, приготування

У даній магістерській роботі було проведено дослідження впливу різних поверхнево-активних речовин (ПАР) на режим осадження та якість цинкового покриття в сульфатному електроліті. Метою експериментів було визначити, як природа ПАР їх концентрація впливають на структурні та експлуатаційні характеристики отриманого покриття, зокрема на його щільність, однорідність, стійкість до корозійного ураження.

В даній роботі для приготування всіх розчинів для нанесення покриття та подальших його випробовувань з визначення корозійної стійкості використовували реактиви класифікації «хч».

Для досліджень в якості фонового розчину (електроліту цинкування) було обрано сульфатний електроліт, який володіє рядом суттєвих переваг серед інших складів для формування цинкових покриттів. Нанесення покриттів здійснювали з розчинів, складі яких наведено в таблиці 2.1.

Основним компонентом і джерелом іонів цинку у всіх розчинах виступає сульфат цинку ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Сульфат алюмінію ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) вводиться для стабілізації рН розчину, підвищення його електропровідності і поліпшення властивостей осаду. А сульфат натрію ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) підвищує електропровідність електроліту та виконує роль додаткового стабілізатора.

Для приготування розчину, кожен із компонентів розчиняють окремо в дистильованій воді при кімнатній температурі. Після повного розчинення кожної складової, розчини зливають в одну ємність і фільтрують для видалення можливих механічних домішок і проводять вимірювання рН електроліту за допомогою рН-метра марки ЕВ-74. За необхідності рН регулюють введенням дрібних порцій сульфатної кислоти або гідроксиду натрію для досягнення оптимальних значень рН у межах 4.0–5.0, що сприяє стабільному перебігу процесу осадження цинку та покращенню якості покриття.

Таблиця 2.1. Склад електролітів цинкування та розчинів, що використовувались для проведення досліджень

| № п/п | Склад розчину, г/л:                                                                                                                                                                                                    | Режим роботи:                                                                    |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | 2                                                                                                                                                                                                                      | 3                                                                                |
| 1     | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O –30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50                                    | pH– 4,2 – 4,8<br>i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> – 1,5, 2, 4<br>t, °С 15 – 18 |
| 2     | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O –30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Лимонна кислота –0,5            | pH – 4 – 4,3<br>i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> –2 – 4<br>t, °С 15 – 18       |
| 3     | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O –30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Лимонна кислота –1              | pH – 3,8 – 4<br>i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> – 2– 4<br>t, °С 15 – 18       |
| 4     | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O –30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Аскорбінова кислота –0,1        | pH – 4 – 4,4<br>i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> – 2– 4<br>t, °С 15 – 18       |
| 5     | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O –30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Аскорбінова кислота – 0,2       | pH – 4 – 4,2<br>i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> – 2– 4<br>t, °С 15 – 18       |
| 6     | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>L-аргінінова кислота – 0,1     | pH – 4,5 – 4,7<br>i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> – 2– 4<br>t, °С 15 – 18     |
| 7     | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215 г/л<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>L-аргінінова кислота – 0,2 | pH – 4,6 – 4,8<br>i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> – 2– 4<br>t, °С 15 – 18     |
| 8     | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O–30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O– 50                                                                                     | pH – 4,0 – 4,8<br>i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup> – 2, 4<br>t, °С 15 –18      |

|    |                   |       |        |
|----|-------------------|-------|--------|
| 9  | Водопровідна вода | t, °C | 15 –18 |
| 10 | NaCl – 30 г/л     | t, °C | 15 –18 |

Розчини електrolітів готували безпосередньо перед проведенням досліджень, щоб запобігти втраті активності добавок та забезпечити точність експериментальних даних.

Для дослідження впливу ПАР на властивості цинкового покриття в розчин вводили добавки лимонної, аскорбінової та L-аргінінової кислот наступним чином: готовий електrolіт порівно розділяли в окремі герметичні ємності та додавали активні речовини. Додавання ПАР здійснюється наступним чином:

- наважки лимонної кислоти у концентрації 0,5 г/л або 1 г/л додають безпосередньо до підготовленого електrolіту і ретельно перемішують до повного розчинення.
- додають до електrolіту в концентраціях 0,1 г/л або 0,2 г/л. Розчин ретельно перемішують, контролюючи рівень розчинення кислоти.
- додається у концентраціях 0,1 г/л або 0,2 г/л шляхом поступового введення в електrolіт з перемішуванням до повного розчинення.

Після введення всіх компонентів повторно проводили вимірювання рН електrolіту. За необхідності здійснювали додаткове корегування рН і повторно фільтрували. Для забезпечення стабільності роботи електrolіту і анодів його припрацьовували використовуючи чорнові катоди за густини струму 0,7–1,0 А/дм<sup>2</sup> протягом однієї години.

Зазвичай для сульфатних електrolітів цинкування рекомендований діапазон робочих рН знаходиться в діапазоні 4.0 – 5.0. Цей рівень рН забезпечує оптимальні умови для електроосадження цинку, знижує ймовірність осадження нерозчинних сполук, таких як гідроксиди, а також сприяє покращенню якості та однорідності покриття.



## 2.2 Електроди

### 2.2.1 Аноди: склад і попередня підготовка

Для нанесення цинкових покриттів використовували розчинні аноди з високим вмістом цинку (99,8 – 99,9%), виготовлені зі сплавів марок АЦ1 або Ц0. Аноди перед початком процесу занурювали в 1М розчин сульфатної кислоти для очищення поверхні від можливих оксидів і забруднень.

### 2.2.2 Катоди

Для процесів осадження катодами – основами, що покриваються, слугували сталеві пластини зі сталі марки 08кп (таблиця 2.2) розміром 5×2 см<sup>2</sup>, з виділеною робочою зоною 3×2 см<sup>2</sup>.

Таблиця 2.2. Хімічний склад сталі робочих зразків

| Матеріал   | ДСТУ    | Хімічний склад, вагові % |       |      |      |       |      |      |      |    |
|------------|---------|--------------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|----|
|            |         | C                        | Si    | Mn   | Ni   | S     | Cr   | Cu   | As   | Ti |
| Сталь 08кп | 1050-74 | 0,08                     | 0,025 | 0,27 | 0,06 | 0,023 | 0,09 | 0,11 | 0,08 | -  |

Всі зразки перед нанесенням покриття обов'язково проходили цикл підготовчих операцій:

1. *Механічну*: зразки зачищали абразивним наждачним папером різної зернистості для зняття поверхневих шарів іржі, оксидних плівок та різних механічних забруднень.
2. *Знежирювання*: зразки обробляли пастою віденського вапна, що видаляє жирові поверхневі забруднення.
3. *Промивання*: після знежирення зразки промивали холодною проточною водою протягом 1-2 хвилин для усунення залишків очищувальних засобів, а потім ополіскували дистильованою водою.

4. *Травлення*: зразки протравлювали в розчині хлоридної кислоти, попередньо розведеної з дистильованою водою у співвідношенні 1:1, протягом 0,5 – 1 хвилин для видалення поверхневих оксидних плівок та підвищення адгезії покриття.

5. *Промивання*: зразки ретельно промивали дистильованою протягом 20 – 30 секунд.

6. *Просушування*: всі зразки ретельно просушували фільтрувальним папером.

Після циклу підготовчих операцій всі зразки зважували на електронних терезах марки RADWAGAS 220.R2 з точністю 0,0001г.

### 2.3 Процес нанесення цинкового покриття

Електроосадження цинку виконували у спеціально підготовленій гальванічній комірці з оргскла за схемою, що наведена на рисунку 2.1 , де зразок розташовували посередині між розчинними цинковими анодами для рівномірного осадження. Процес електролізу проводили при наступних густинах струму 1,5 А/дм<sup>2</sup>, 2 А/дм<sup>2</sup>, 3 А/дм<sup>2</sup>, 4 А/дм<sup>2</sup>. Тривалість електролізу становила 0,5 годин при температурі електроліту 14–18 °С у стаціонарному режимах. Попередньо була розрахована робоча сила струму виходячи з робочої площі (площі, яка покривалась) за формулами:

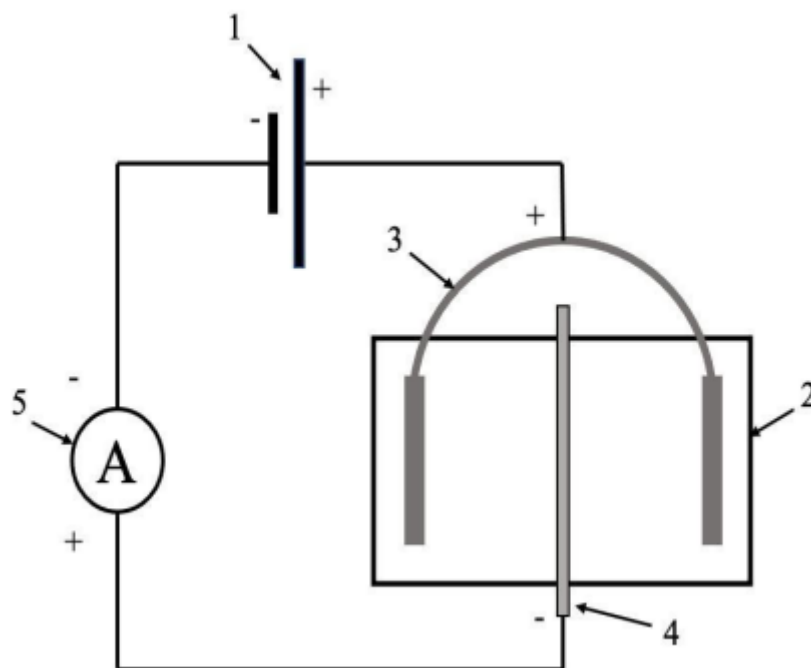
$$S = 2 \cdot a \cdot b = 2 \cdot 2\text{см} \cdot 3\text{см} = 12\text{ см}^2 = 0,12\text{ дм}^2 \quad (2.1)$$

$$I = S \cdot i = 0,12\text{ дм}^2 \cdot 1,5 \frac{\text{А}}{\text{дм}^2} = 0,18\text{ А} \quad (2.2)$$

$$I = 0,12\text{ дм}^2 \cdot 2 \frac{\text{А}}{\text{дм}^2} = 0,24\text{ А}$$

$$I = 0,12\text{ дм}^2 \cdot 3 \frac{\text{А}}{\text{дм}^2} = 0,36\text{ А}$$

$$I = 0,12\text{ дм}^2 \cdot 4 \frac{\text{А}}{\text{дм}^2} = 0,48\text{ А}$$



1–джерело постійного струму; 2–електролізер; 3–з’єднані цинкові аноди; 4 – катодна штанга; 5 – контрольний амперметр.

Рис.2.1. Електрична схема для гальванічного процесу осадження цинку

Після завершення процесу зразки промивали проточною та дистильованою водою протягом 1 хвилини для усунення залишків електроліту та висушували в потоці гарячого повітря протягом 3 хвилин. Зразки повторно зважувались на електронних терезах. За приростом маси зразків розраховували вихід металу за струмом, товщину осадженого покриття і швидкість процесу осадження. Експериментальні зразки були сфотографовані на мікроскоп марки МИМ – 7 за допомогою для візуального оцінювання кольору, якості та однорідності покриття.

Одним з важливих параметрів процесу гальванічного цинкування є швидкість осадження покриття. Для її обрахунку важливо розрахувати товщину покриття, сформованого за певний період часу. Адже цей параметр безпосередньо впливає на функціональні характеристики виробів. Розрахунок товщини здійснювався для кожного зразка на основі експериментальних даних за формулою:

$$\delta = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S}, \text{ мкм} \quad (2.3)$$

## 2.4 Корозійні випробування

### 2.4.1 Масометричний метод визначення швидкості корозії цинкових покриттів в 3%-вому розчині NaCl

Даний метод надає можливість оцінити стійкість покриття до дії агресивного середовища, визначити швидкість і характер корозійного руйнування цинкового покриття, ступінь захисту ним сталевих зразків. Випробування проводили у свіжоприготовленому 3 %-вому розчині хлориду натрію. Перед зануренням на зразках робили наскрізний отвір для завішування на ізольовані або скляні гачки. Кожен зразок був оглянутим для визначення початкового стану поверхні та фіксації відсутності корозійних дефектів. Витримували зразки в окремих лабораторних стаканах ємністю 100 мл, розташовуючи їх таким чином, щоб уникнути торкання торців зразка до стінок або дна. Час випробовувань складав 168 годин при температурі 16-18°C.

Після закінчення визначеного часу зразки виймали з розчину, промивали проточною водою протягом 1-2 хвилин, видаляли з поверхні (у випадку наявності) продуктів корозії, ретельно висушували в потоці теплого повітря, зважували та ретельно оглядали під збільшенні для виявлення ознак корозії: пітингу, тріщин, відшарувань або будь-яких інших дефектів покриття.

На основі даних випробування робили висновок про ефективність різних добавок в електроліті, які можуть підвищувати корозійну стійкість покриття в агресивних середовищах, та розраховували ступінь захисту  $Z(\%)$ [25]:

$$Z = \frac{(i_K - i'_K)}{i_K} 100 \quad (2.4)$$

Масовий показник корозії ( $K_{k(m)}$ ) - характеризує зміну маси металу за даний проміжок часу з одиниці його поверхні[25]:

$$K_{k(m)} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}, \quad (2.5)$$

де  $m_1$  й  $m_2$  – маса металевих зразка до та після корозії, відповідно, [г];  $S$  – поверхня зразка, [м<sup>2</sup>];  $\tau$  – тривалість процесу корозії, [год].

### 2.4.2 Електрохімічний метод поляризаційного опору

Для визначення швидкості корозії цинкового покриття на експериментальних зразках, що були попередньо осаджені в робочих розчинах сульфатного електроліту з різними поверхнево-активними добавками, також використовували метод поляризаційного опору ( $R_p$ ). Для вимірювання  $R_p$  застосовували індикатор поляризаційного опору моделі Р-5126, який враховує та автоматично компенсує опір електроліту, а також початкову різницю потенціалів, що виникає між електродами через різницю їх корозійних потенціалів [25].

Для випробувань зі зразками була проведена робота, робочу зону змінено на  $1 \times 2 \text{ см}^2$  та ізолювано хімічностійким лаком. Зразки занурювали в 3%-й розчин NaCl, приготовлений як модельне корозійне середовище. Розчини заливали у відповідні ємності так, щоб занурені електроди перебували на 2 см нижче поверхні розчину (рисунок 2.2), забезпечуючи постійні умови експерименту. Електроди зразка приєднувалися до пари контактної колодки приладу Р-5126, після чого проводили реєстрацію показників поляризаційного опору.

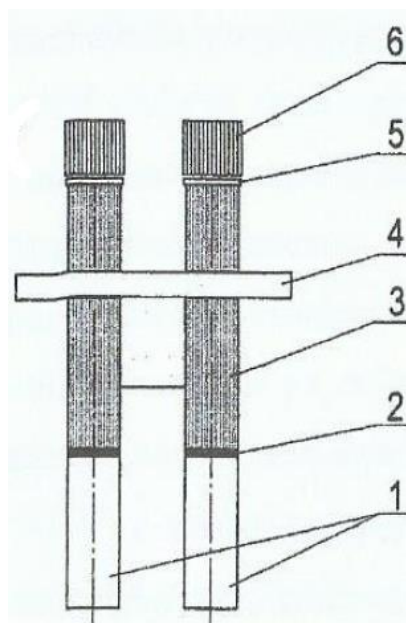


Рисунок 2.3 – Датчик індикатора поляризаційного опору Р5126:

1 – сталевий електрод; 2 – гумова прокладка; 3 – утримувач; 4 – кришка; 5 – контактна площадка; 6 – затискувач.

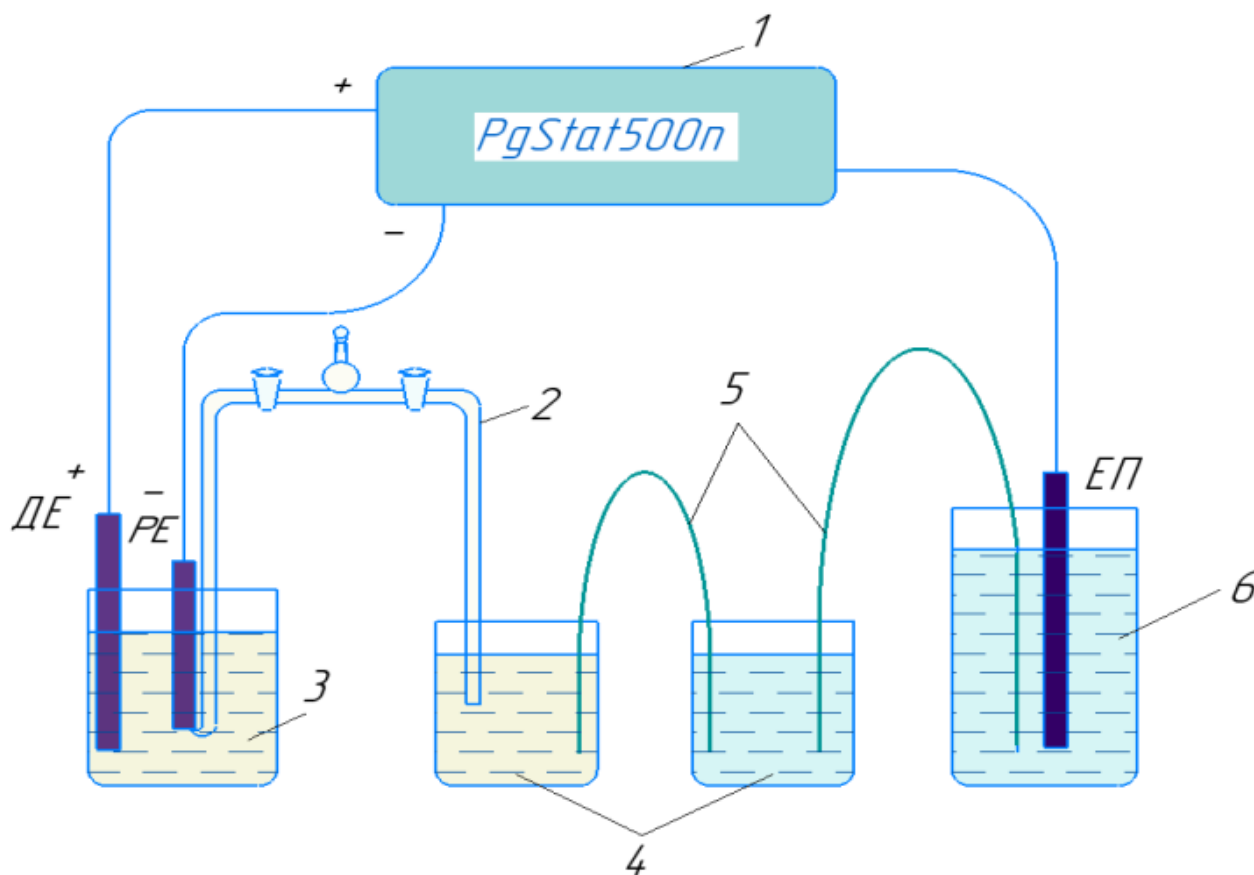
Для фіксації змін  $R_p$  канали індикатора перемикали з певним інтервалом у кілька хвилин до стабілізації значення на екрані пристрою. Вимірювання тривали доти, поки не досягалося стаціонарне значення  $R_p$ , що відображало стабільність корозійного процесу. Використання індикатора Р-5126 для реєстрації величини поляризаційного опору дозволило провести точні вимірювання швидкості корозії, візуально оцінити за допомогою графіків та проаналізувати захисні властивості цинкових покриттів, нанесених з електролітів з додаванням різних ПАР та обрати найкращий варіант з використаних добавок.

### **2.4.3 Методика зняття поляризаційних кривих**

Зняття поляризаційних кривих виконували в потенціодинамічному режимі із застосуванням потенціостату моделі PGStat500n. Схема установки наведена на рисунку 2.4 [26].

Метод зняття поляризаційних кривих був реалізований у триелектродній комірці для вивчення електрохімічної поведінки цинкових покриттів на попередньо ізольованих зразках хімічностійким лаком з робочою зоною  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>. Ізольована робоча поверхня дала змогу уникнути побічних ефектів і впливу інших металевих ділянок, які могли б спотворювати вимірювані поляризаційні характеристики.

Комірка включала робочий РЕ, допоміжний електрод ДЕ та електрод порівняння ЕП. Допоміжним електродом слугувала платинова пластина, а в ролі електрода порівняння був застосований насичений ртутно-сульфатний електрод, що забезпечував стабільний потенціал порівняння.



РЕ – робочий електрод; ЕП – електрод порівняння; ДЕ – допоміжний електрод;  
 1 – потенціостат PGStat500n; 2 – ключ; 3 – електролітична комірка; 4 –  
 проміжні стакани; 5 – сольові містки; 6 – комірка електроду порівняння.

Рисунок 2.4. Схема лабораторної установки для зняття поляризаційних кривих.

Розгортку потенціалу проводили зі швидкістю 2 мВ/с. Поляризаційні криві, отримані при цьому, дозволяють детально аналізувати кінетичні аспекти катодної та анодної реакцій, що відбуваються на цинкових покриттях. Отримані дані були приведені до шкали насиченого ртутно-сульфатного електроду порівняння для забезпечення єдності потенціалів і полегшення інтерпретації корозійних властивостей покриттів. Щоб забезпечити точність експерименту та мінімізувати вплив побічних струмів і дифузійних процесів, система поляризаційного вимірювання була налаштована так, щоб гарантувати оптимальні умови електрохімічного дослідження.

Перед початком зняття поляризаційних кривих кожен зразок піддавали стандартній процедурі попередньої стабілізації потенціалу: зразок витримували в електроліті для встановлення рівноважного потенціалу початкових корозійних процесів, що забезпечувало більш точні значення катодного та анодного струмів при знятті кривих. Окрім цього, експерименти проводили при сталій температурі для уникнення можливого теплового впливу на процеси корозії, оскільки зміни температури можуть значно впливати на швидкість корозійного процесу та кінетику розряду іонів цинку.

Отримані поляризаційні криві дозволяють пояснити механізм анодного розчинення цинку та вплив на нього катодної реакції виділення водню.

## **2.5 Контроль якості гальванічного цинкового покриття**

Якість отриманого цинкового покриття контролювали за наступними параметрами: зовнішнім виглядом, товщиною, адгезією та пористістю.

Контроль зовнішнього вигляду покриття проводиться на поверхні шляхом огляду неозброєним оком. Покриття повинне бути міцно зчеплене з основним металом, без лущення, скалок, здуттів і розтріскування.

Контроль і розрахунок товщини отриманого покриття здійснювали за приростом маси зразків і розраховували за формулою:

$$\delta = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S}, \text{ мкм} \quad (2.6)$$

Адгезію нанесеного покриття до металу основи здійснювали шляхом нанесення сітки подряпин (метод рисок) за допомогою спеціального вістря (твердість матеріалу вістря повинна бути вище твердості покриття): наносили не менше трьох паралельних рисок з відстанню між ними від 2 до 3 мм та перпендикулярно до них також не менше трьох паралельних рисок. Після контролю не повинно бути відшаровування покриття між лініями та у сітці квадратів [27].



## **3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

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

Серед великого різноманіття функціональних гальванічних покриттів, цинкове покриття залишається одним з найбільш затребуваних, внаслідок свого широкого можливого функціоналу: високі протикорозійні властивості, здатність до пайки, можливість витримувати вібраційні навантаження та вигини, стійкість в мінеральних маслах та інше. Крім того, до складів електролітів цинкування входять відносно дешеві, недефіцитні та відносно екологічно безпечні реагенти, а варіюючи робочу густину струму можна підвищувати швидкість процесу формування покриття.

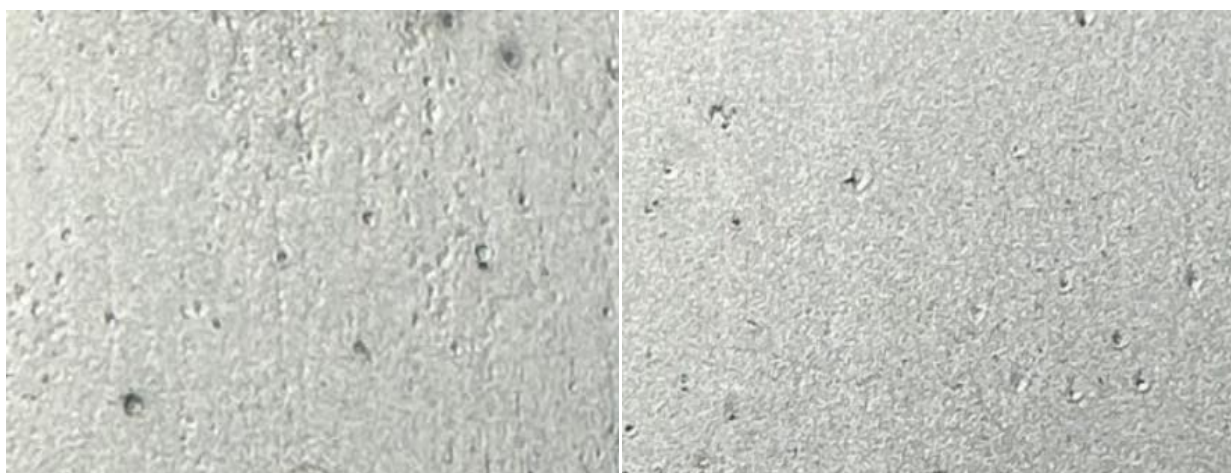
Найбільшого застосування серед електролітів цинкування сталевих виробів не складної конфігурації набув сульфатний електроліт з додаванням різних органічних добавок. Крім того, такі електроліти все більше застосовуються для нарощування на сталі саме товстих шарів цинку.

В даній магістерській дисертації за основний фоновий робочий розчин було обрано стандартний сульфатний електроліт цинкування (табл. 3.1 електроліт №1). Використовуючи його в технологічному процесі отримують світлі, гладенькі та рівномірні покриття з виходом за струмом в межах 94–95%. Крім того, для даного електроліту застосовується широкий діапазон густин струму, що дозволяє суттєво пришвидшити процес нанесення.

Найбільш рівномірні та щільні покриття світло сірого кольору були сформовані з сульфатного електроліту за густини струму  $i = 4 \text{ А/дм}^2$  (табл.3.1). Знімки осадів, отримані за допомогою металографічного мікроскопа марки МИМ – 7 (Рис. 3.1.), підтверджують це.

Таблиця 3.1. Вигляд цинкових покриттів, сформованих з електролітів цинкування за різних значень густини струму

| Склад електроліту, г/л                                                                                                                                                                                    | Густина струму електроосадження                                                      |                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                           | 2 А/дм <sup>2</sup>                                                                  | 4 А/дм <sup>2</sup>                                                                   |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 215<br>$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30<br>$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 50                               |    |    |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 215<br>$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30<br>$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 50<br>Лимонна кислота – 0,5      |   |   |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 215<br>$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30<br>$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 50<br>Аскорбінова кислота – 0,1  |  |  |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 215<br>$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30<br>$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 50<br>Л-аргінінова кислота – 0,1 |  |  |



а

б

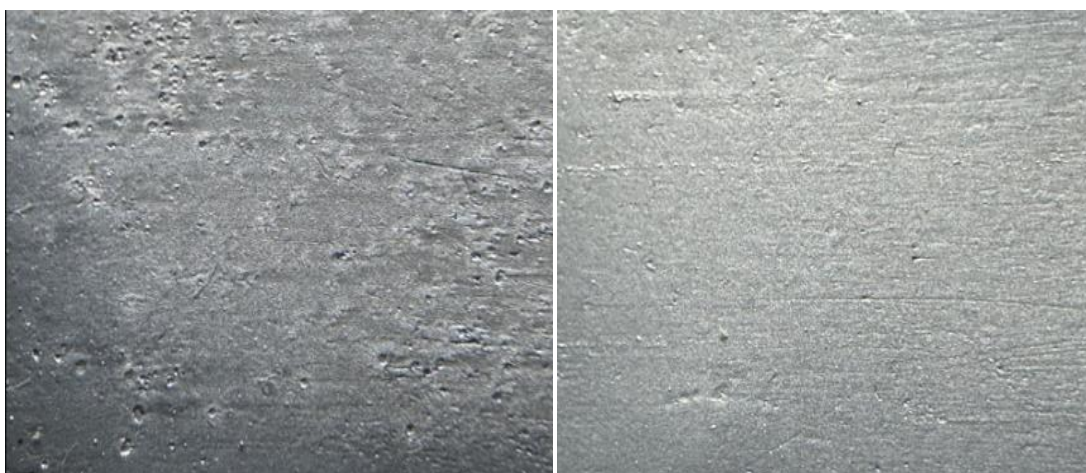
Густина струму осадження, А/дм<sup>2</sup>: а – 2; б – 4.

Рис.3.1. Фото зразків осаджених із сульфатного електроліту  
без органічних добавок ПАР

В попередніх роботах [28, 29] було відмічено позитивний вплив на якість покриття введення в склад електроліту органічної поверхнево-активної добавки – лимонної кислоти. Крім покращення зовнішнього вигляду покриття, спостерігалось також суттєве розширення діапазону застосування величин густини струму. При осадженні за  $i = 4$  А/дм<sup>2</sup> в електролітах з добавкою лимонної кислоти (табл. 3.1 електроліт №2), швидкість формування покриття складала 0,9169 мкм/хв, що є вищим в порівнянні з електролітами без добавок ПАР - 0,8 – 0,85 мкм/хв.

Крім того, додавання лимонної кислоти в робочий електроліт цинкування сприяло згладжуванню поверхні і зменшенню його поруватості(Рис. 3.2.).

Також спостерігалось підвищення швидкості осадження покриття та незначне зростання виходу цинку за струмом. Але вже при введенні добавки лимонної кислоти в концентрації більше ніж 5 г/л, перестало спостерігатись зростання швидкості осадження і  $V_{cZn}$ (табл. 3.2).



а

б

Густина струму, А/дм<sup>2</sup>: а – 2; б – 4.

Рис.3.2. Фото зразків осаджених із сульфатного електроліту з добавкою 0,5 г/л лимонної кислоти

Таблиця 3.2. Характеристики процесу гальванічного осадження цинку з сульфатного електроліту з добавками лимонної кислоти

| № п/п | Склад електроліту, г/л                                                                                                                                                                                        | Густина струму і, А/дм <sup>2</sup> | Швидкість осадження, мкм/хв | Вихід цинку за струмом, % |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50                          | 4                                   | 0,8588                      | 94,5                      |
| 2.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Лимонна кислота – 0,5 | 4                                   | 0,8920                      | 91,0                      |
| 3.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Лимонна кислота – 1   | 4                                   | 0,9022                      | 94,5                      |
| 4.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Лимонна кислота – 5   | 4                                   | 0,9169                      | 94,85                     |
| 5.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30                                                                                       | 4                                   | 0,9171                      | 94,88                     |

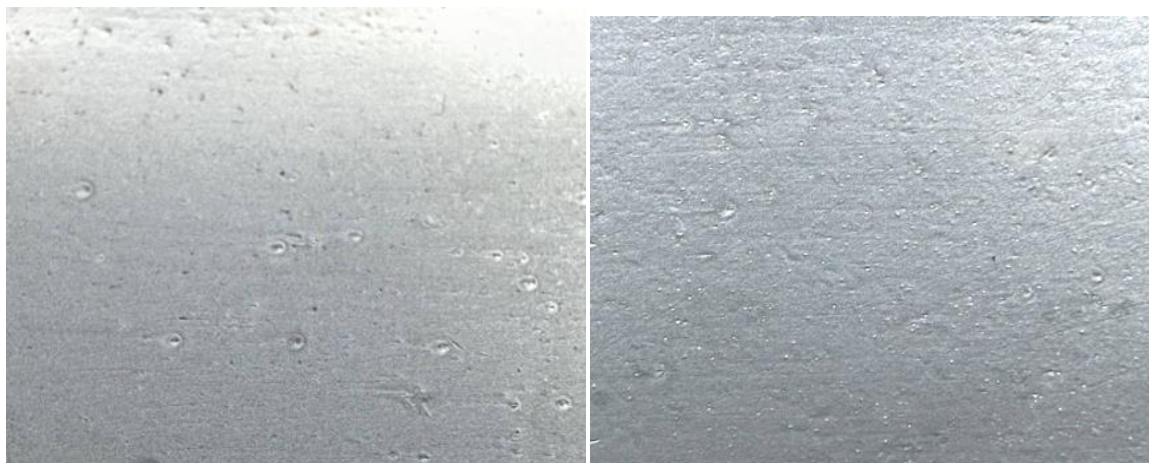
|  |                                                           |  |  |  |
|--|-----------------------------------------------------------|--|--|--|
|  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50 |  |  |  |
|  | Лимонна кислота – 10                                      |  |  |  |

Введення в розчин добавки аскорбінової кислоти в кількості 0,2 г/л також сприяє покращенню зовнішнього вигляду цинкового покриття (Рис. 3.3.), а вихід металу за струмом в даному випадку досягає  $V_{c_{Zn}} = 97,6 - 97,8 \%$  (Табл. 3.3).

Таблиця 3.3. Характеристики процесу гальванічного осадження цинку з сульфатного електроліту з добавками поверхнево-активних речовин

| № п/п | Склад електроліту, г/л                                                                                                                                                                                                  | Густина струму $i$ , А/дм <sup>2</sup> | Швидкість осадження, мкм/хв | Вихід цинку за струмом, % |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50                                   | 4                                      | 0,8588                      | 94,5                      |
| 2.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Аскорбінова кислота – 0,1      | 4                                      | 0,9278                      | 97,6                      |
| 3.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Аскорбінова кислота – 0,2      | 4                                      | 0,9426                      | 97,8                      |
| 4.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>L-аргінінова кислота – 0,1     | 4                                      | 0,916                       | 96,7                      |
| 5.    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>г/л Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>L-аргінінова кислота – 0,2 | 4                                      | 0,9414                      | 97,3                      |





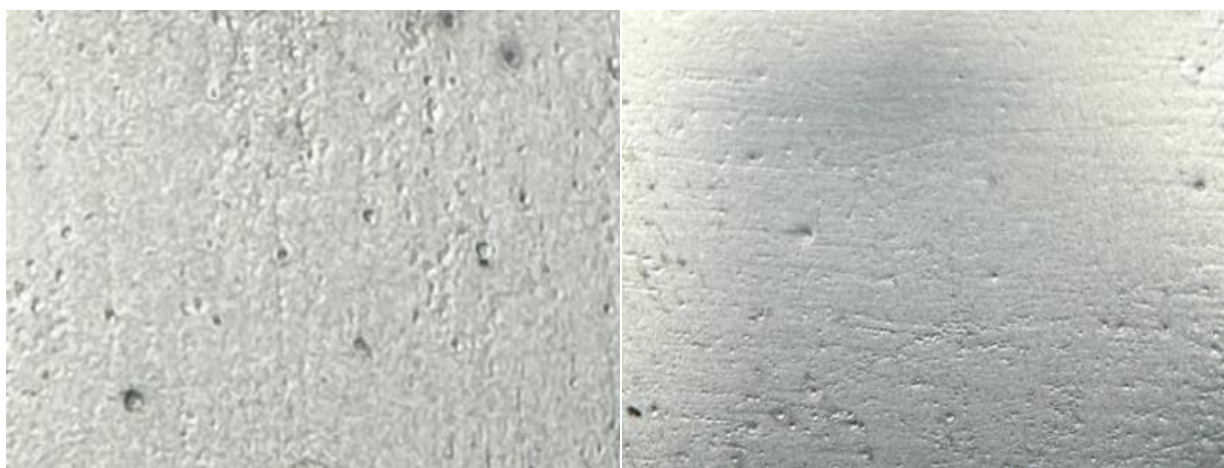
а

б

Концентрація добавки, г/л: а – 0,1; б – 0,2

Рис.3.3. Фото зразків осаджених із сульфатного електроліту з добавкою аскорбінової кислоти за густини струму  $i=4\text{А/дм}^2$

Добавки органічних речовин сприяють формуванню менш пористих рівномірних осадів (Рис.3.4), внаслідок підвищення поляризації та збільшення розсіювальної здатності розчину. При цьому цинкове покриття набуває світло-сірого забарвлення з ледь помітним світло-блакитним відтінком.



а

б

Концентрація добавки, г/л: а – 0,1; б – 0,2

Рис.3.4. Фото зразків осаджених із сульфатного електроліту з добавкою L-аргінінової кислоти за густини струму  $i=4\text{А/дм}^2$

Аналізуючи склад розчинів сульфатного електроліту цинкування, що містять різні добавки ПАР, значення рН змінювалося при введенні цих компонентів:

1. Електроліти без добавок органічних кислот (розчин 1 таблиці 2.1) можуть мати рН в межах 4.2–4.8, що відповідає нормальним умовам роботи сульфатного електроліту цинкування.

2. Додавання лимонної кислоти (розчини 2 і 3 таблиці 2.1) спричиняє зниження рН розчину, особливо при підвищеній концентрації. Для розчину з добавкою 0,5 г/л лимонної кислоти рН знаходиться в межах 4.0–4.3, а при концентрації 1 г/л — в межах 3.8–4.0. Це зумовлено кислотними властивостями лимонної кислоти, яка підкислює електроліт.

3. Додавання аскорбінової кислоти (розчини 4 і 5 таблиці 2.1) також сприяє підкисленню розчинів, однак у меншій мірі, ніж добавка лимонної кислоти. При концентраціях 0,1 та 0,2 г/л, рН електроліту знижується до величин 4–4.4.

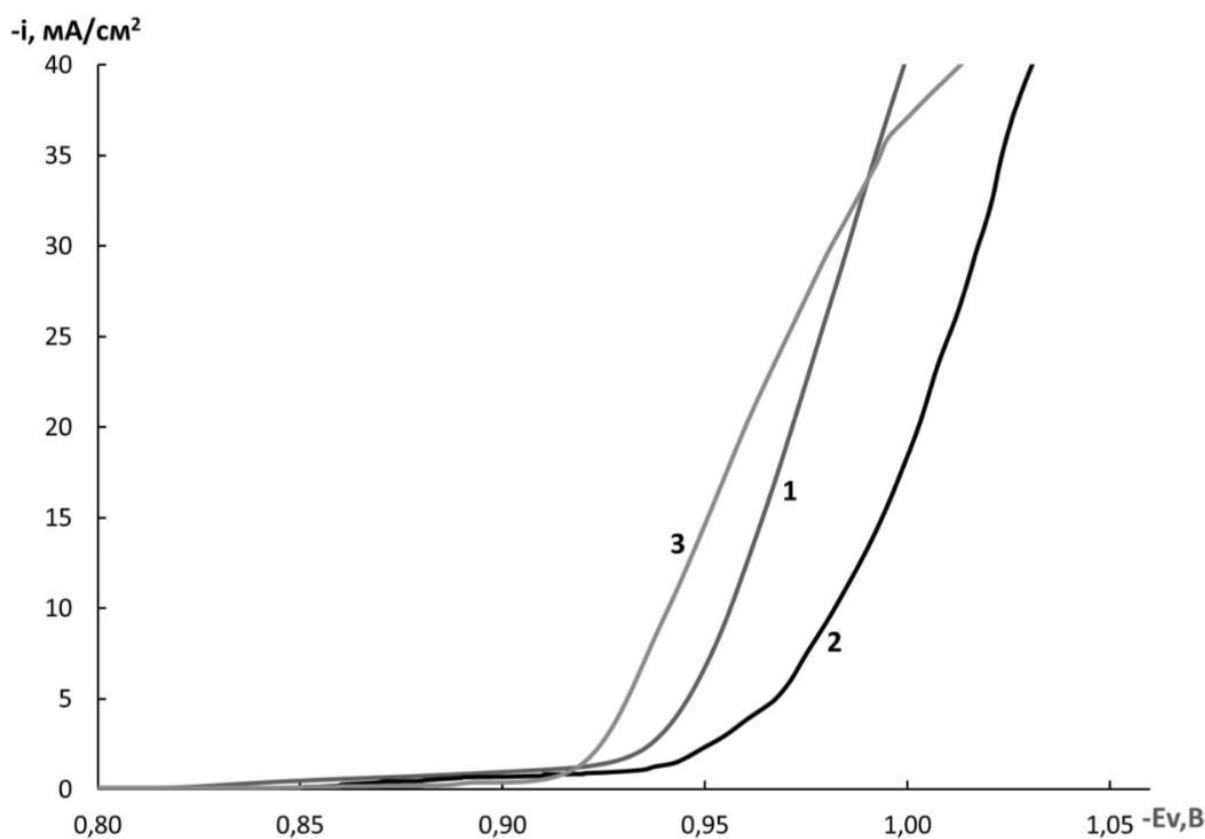
4. L-аргінінова кислота (розчини 6 і 7 таблиці 2.1) має слабколужну природу, тому зазвичай трохи підвищує рН розчину. При добавці концентрацією 0,1 г/л рН електроліту знаходиться в діапазоні 4.5–4.7, а при введенні добавки 0,2 г/л — в межах 4.6–4.8.

Важливим є контроль рівня рН протягом усього процесу електроосадження цинкового покриття, оскільки його зміни суттєво впливають на морфологію покриття, швидкість осадження та корозійну стійкість. Для цинкових покриттів, нанесених з розчинів з додаванням органічних кислот, характерним є більш високі рівномірність, щільність та швидкість формування осаду, вихід металу за струмом та більш низька поруватість, в порівнянні з осадами, отриманими з розчинів без добавок ПАР.

### 3.2. Катодні поляризаційні криві в сульфатному електроліті цинкування без та з додаванням поверхнево-активних речовин

Кінетику процесів формування цинкових покриттів досліджували за допомогою поляризаційних кривих, знятих в сульфатних розчинах з додаванням і без добавок поверхнево-активних речовин – добавок органічних кислот (табл. 2.1).

При зануренні сталевого зразка, вкритого шаром цинкового покриття, в розчин сульфатного електроліту цинкування, його потенціал становить приблизно  $-0,84$  В (Рис. 3.5).



Добавка аскорбінової кис-ти, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1 г/л; 3 – 0,2

Рис. 3.5. Катодні поляризаційні криві сталевого зразка, вкритого шаром цинку, в розчині сульфатного електроліту цинкування з добавками і без.



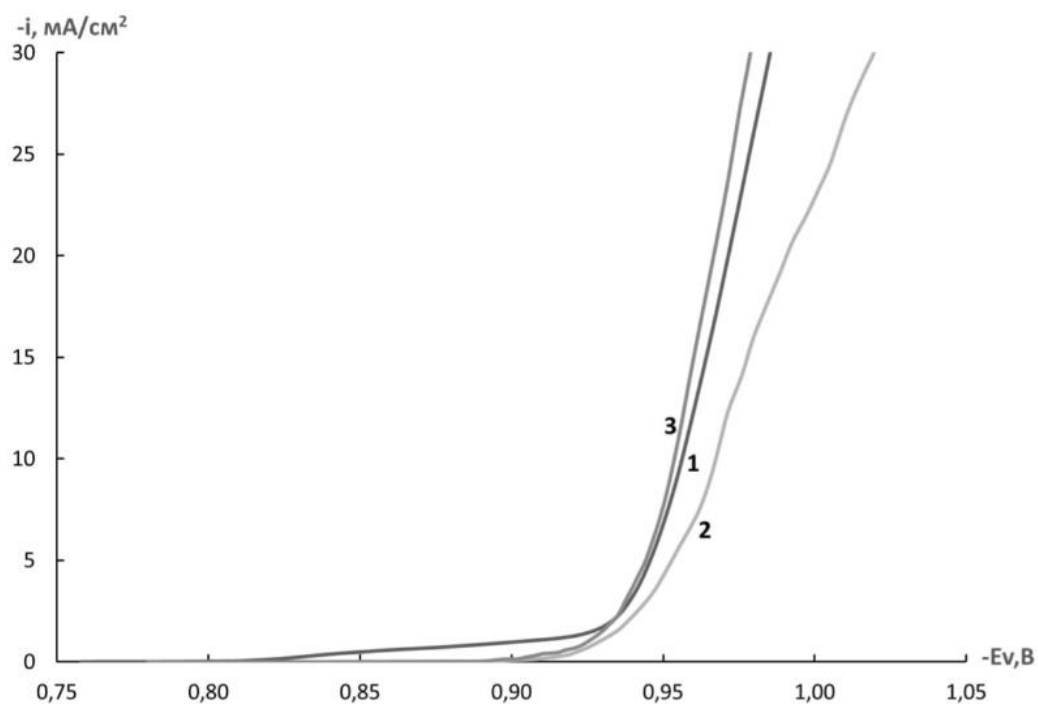
При катодній поляризації сталевого зразка спостерігається поступовий підйом кривої, що відповідає за процес катодного відновлення – осадження цинкового покриття. При досяганні величини потенціалу порядку  $E_{ст} = -0,93$  В, спостерігається зростання величини струму і різкий підйом кривої, що, в свою чергу, свідчить про початок процесу інтенсивного відновлення водню на поверхні електроду.

При введенні в розчин добавки аскорбінової кислоти в кількості 0,1 г/л потенціал зразка має величину -0,78 В. Таке незначне його зміщення в бік позитивних значень може свідчити про адсорбцію поверхнево-активної речовини на поверхні електроду. Збільшення концентрації добавки до 0,2г/л суттєво не впливає на потенціал зразка і хід кривої (рис.3.5 криві 2,3).

Додавання L-аргінінової кислоти в сульфатний електроліт цинкування в кількості 0,1 та 0,2 г/л не змінює рівноважного потенціалу зразка. Але при збільшенні кількості цієї ПАР в розчині на катодних кривих спостерігається полегшення процесу виділення водню – його прискорення, що візуально також відображається на вигляді покриття. При підвищенні концентрації ПАР на поверхні формуючого цинкового шару збільшується кількість пор (Рис.3.4, 3.6 криві 2,3). В цьому випадку потенціал різкого зростання струму виділення водню становить приблизно  $E = -0,85$  В.

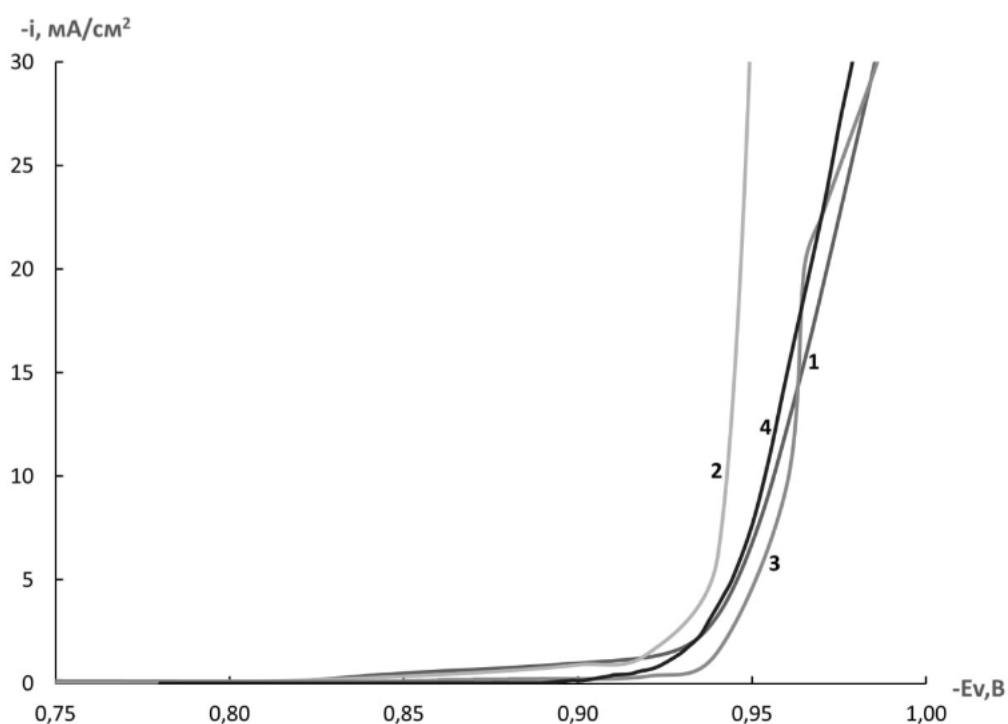
Серед усіх перелічених поверхнево-активних добавок найбільший вплив на катодний процес відновлення водню чинить лимонна кислота, що підтверджується ходом катодних кривих (Рис. 3.7) і зовнішнім виглядом поверхні зразків (Рис. 3.2).

Для виключення впливу іонів цинку на катодні процеси, було знято криві в фоновому розчині (таблиця 2.1, розчин 8), що містить сульфати натрію та алюмінію. Криві були зняті на сталевій поверхні зразка без нанесеного цинкового покриття (Рис.3.9) та з ним (Рис. 3.10).



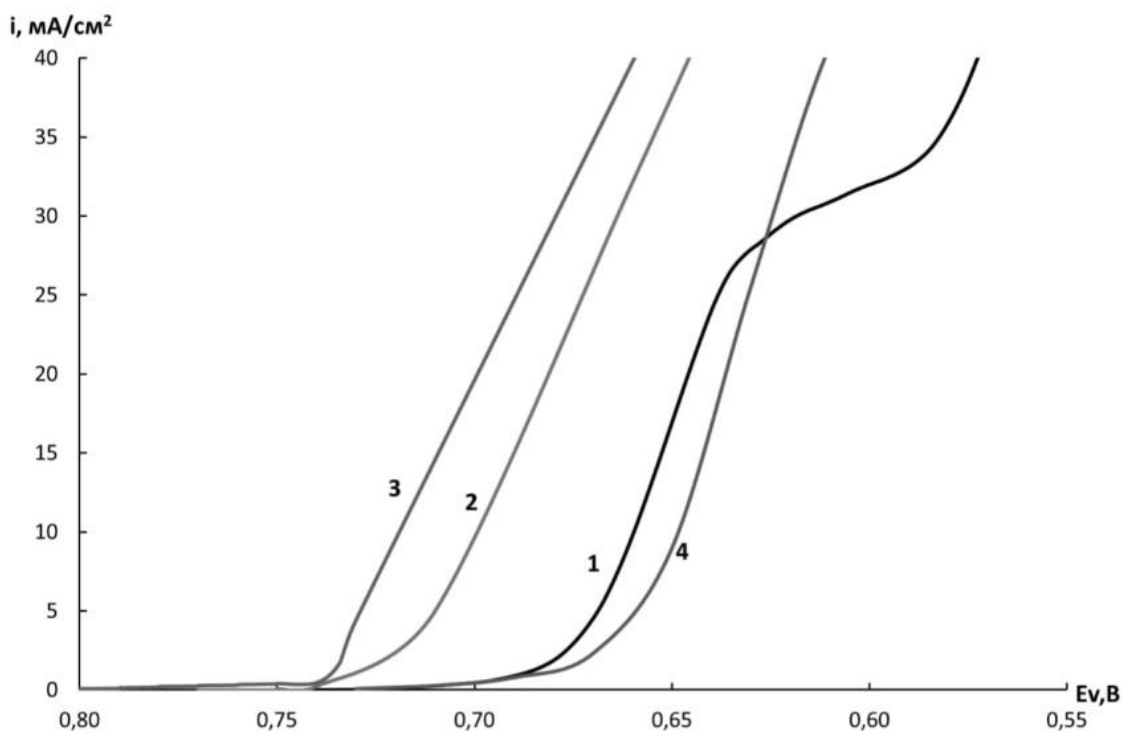
Добавка L-аргінінової кис-ти, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1 г/л; 3 – 0,2

Рис. 3.6. Катодні поляризаційні криві сталевого зразка, вкритого шаром цинку, в розчині сульфатного електроліту цинкування з добавками і без.



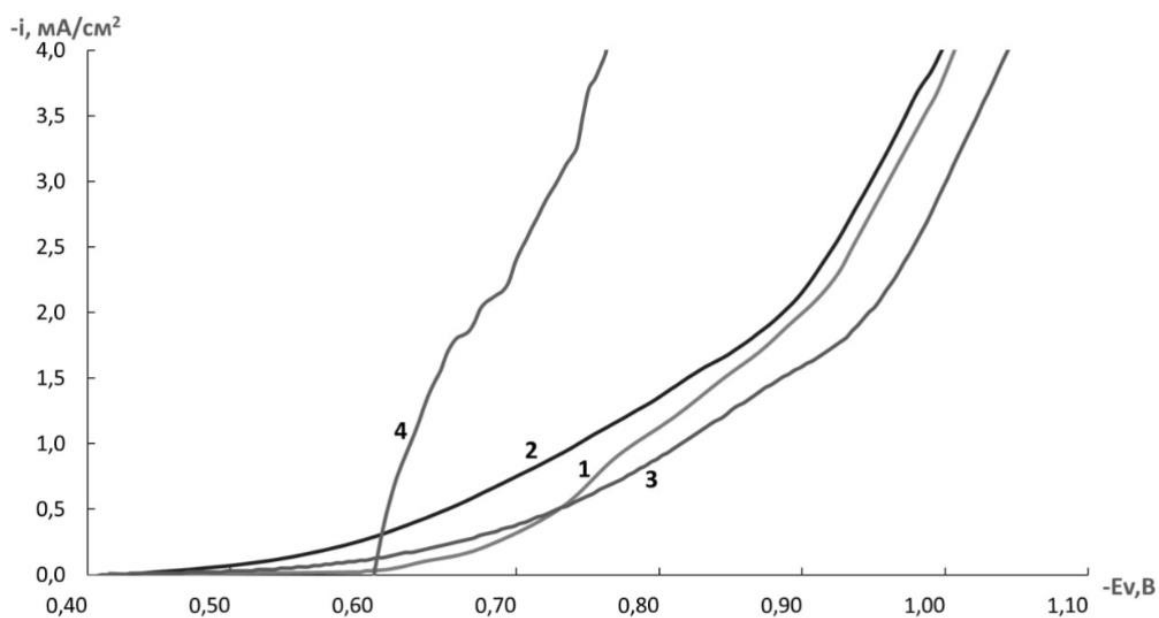
Добавка г/л: 1 – 0; 2 – 0,5 лимонної кис-ти; 3 – 0,2 аскорбінової кис-ти; 4 – 0,2 L-аргінінової кис-ти.

Рис. 3.7. Катодні поляризаційні криві сталевого зразка, вкритого шаром цинку, в розчині сульфатного електроліту цинкування з добавками і без.



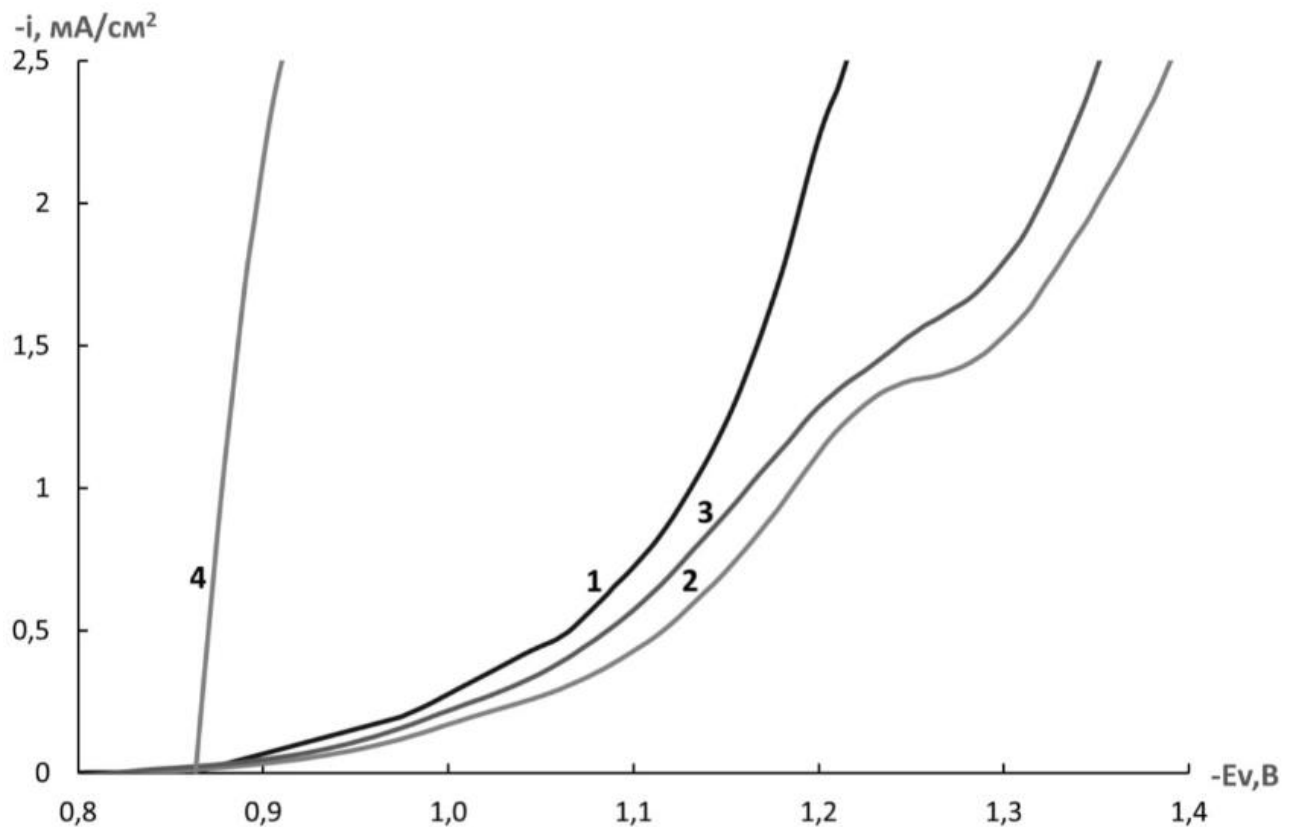
Добавка г/л: 1 – 0; 2 – 0,5 лимонної кис-ти; 3 – 0,2 аскорбінової кис-ти; 4 – 0,2 L-аргінінової кис-ти.

Рис. 3.8. Анодні поляризаційні криві сталевого зразка, вкритого шаром цинку, в розчині сульфатного електроліту цинкування з добавками і без.



Добавка г/л: 1 – 0; 2 – 0,2 аскорбінової кис-ти; 3 – 0,2 L-аргінінової кис-ти; 4 – 0,5 лимонної кис-ти.

Рис. 3.9. Катодні поляризаційні криві сталевого зразка в фоновому розчині з добавками і без.



Добавка г/л: 1 – 0; 2 – 0,2 аскорбінової кис-ти; 3 – 0,2 L-аргінінової кис-ти; 4 – 0,5 лимонної кис-ти.

Рис. 3.10. Катодні поляризаційні криві сталевого зразка, вкритого шаром цинку, в фоновому розчині з добавками і без.

Для сталевого зразка, непокритого шаром цинку, в фоновому розчині без добавок ПАР і в їх присутності спостерігаються більш електропозитивні значення стаціонарних потенціалів в порівнянні з аналогічними потенціалами, що встановлюються на поверхні вкритого цинком зразка. В обох випадках спостерігається зміщення початку підйому кривої, що відповідає за процес катодного відновлення водню. Серед усіх заявлених добавок, найбільше процес катодного виділення водню стимулює добавка лимонної кислоти, що підтверджується і виглядом поверхні покриття після процесу осадження-поверхня має чисельні пори, які є суттєвими за розмірами.

При подальшому зміщенні потенціалу в катодну сторону, на кривих спостерігаються хвилі, що може вказувати про процеси часткового відновлення органічних кислот на поверхні електроду. Слід зауважити, що на кривих знятих на поверхні цинкового осаду хвилі відновлення добавок ПАР є більш чітко вираженими.

Отже, при введенні добавок ПАР- органічних кислот в сульфатний електроліт цинкування спостерігається прискорення процесів виділення цинку на катоді, що відображається у зростанні виходу металу за струмом.

### **3.3. Корозійні випробування**

Атмосферній корозії підлягають металеві вироби, які експлуатуються у відкритій повітряній атмосфері, внаслідок появи на їх поверхні плівки вологи і наявності агресивних компонентів в середовищі. Цинкові гальванічні покриття є одними з найпоширеніших для захисту сталевих виробів і конструкцій від корозійного руйнування.

В даній роботі корозійну стійкість сформованих гальванічних покриттів визначали масометричним методом та методом поляризаційного опору.

#### **3.3.1. Масометричний метод визначення швидкості корозії**

Протикорозійну захисну дію нанесених цинкових покриттів визначали масометричним методом, шляхом занурення зразків в водопровідну воду та 3%-вий розчин хлориду натрію (табл.3.4).

При зануренні зразків у водопровідну воду на 7 діб візуально не спостерігалось взагалі ніяких змін на зразках вкритих цинковим покриттям. Також, за даний період часу повністю відсутньою є зміна маси зразка. У той час як для контрольного непокритого сталевого зразка спостерігалась поява ознак корозії у вигляді іржавого нальоту та пожовтіння розчину вже через дві години після занурення.

Випробовування корозійної стійкості отриманих цинкових покриттів проводили і в розчині хлориду натрію з концентрацією 30 г/л. Швидкості корозії

та корозійні показники розраховували відносно непокритого сталевих зразка (табл.3.4). В даній серії випробовувань зразки витримували в корозивному середовищі також протягом семи діб. Перші сліди корозійного ураження стали помітними на поверхні зразків через три доби – 72 години, у вигляді білого рихлого нальоту у невеликій кількості.

Таблиця 3.4. Показники корозії цинкових зразків розчині 30 г/л NaCl

| Склад електроліту з якого було нанесено цинкове покриття, г/л                                                                                                                                                     | $K_{K(m)}$ , г/м <sup>2</sup> ·год | $i_K$ , А/см <sup>2</sup> | $\eta$  | Z, %  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------|-------|
| Зразок без покриття                                                                                                                                                                                               | 0,16617                            | $1,36 \cdot 10^{-5}$      | -       | -     |
| ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50                              | 0,08576                            | $0,7 \cdot 10^{-5}$       | 1,93754 | 48,39 |
| ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Лимонна кислота – 0,5     | 0,06111                            | $0,5 \cdot 10^{-5}$       | 2,71916 | 63,22 |
| ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>Аскорбінова кислота – 0,2 | 0,05655                            | $0,46 \cdot 10^{-5}$      | 2,9386  | 65,97 |
| ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O – 215<br>Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O – 30<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O – 50<br>L-аргінінова кислота– 0,2 | 0,06349                            | $0,52 \cdot 10^{-5}$      | 2,6172  | 61,79 |

Найкращі результати протикорозійного захисту у 3%-му розчині хлориду натрію були отримані для цинкового покриття отриманого з сульфатного електроліту з додаванням аскорбінової кислоти у кількості 0,2 г/л. Для даного

зразка виявлено найвищий ступінь захисту від корозії, який при витримуванні протягом 168 годин склав 65,97%. Для зразків покритих цинковим шаром з електроліту з додаванням 0,5 г/л лимонної кислоти та 0,2г/л Л-аргінінової склав 63,22% та 61,79% відповідно, що є теж набагато вищим показником в порівнянні з  $Z=48,39$  % зразка, покритого шаром цинку із стандартного сульфатного електроліту цинкування.

### **3.3.2. Вимірювання поляризаційного опору цинкових покриттів**

Також корозійну стійкість нанесених цинкових покриттів, встановили шляхом вимірювання значень поляризаційного опору. Для цього, як і в масометричних вимірюваннях, попередньо нанесли цинкове покриття товщиною 20 мкм з електролітів різного складу (Табл.3.1). Порівнювали отримані значення з показами для непокритих двох сталевих давачів – зразків. Робоча поверхня для вимірювання становила 1 см<sup>2</sup>. В якості робочого корозійного середовища використовували розчин 30 г/л NaCl.

Вимірювання значень поляризаційного опору на сталевому зразку без нанесеного цинкового покриття (Рис.3.11, крива 1) демонструє періодичне коливання значень поляризаційного опору, що свідчить про формування плівки з продуктів корозії на поверхні сталевого зразка і її розчинення під впливом йонів хлориду. Для зразків з нанесеними цинковими покриттями із сульфатного електроліту з добавками органічних кислот фіксуються більші значення поляризаційного опору (Рис.3.11, криві 3 – 4) в порівнянні з непокритим. Отримані дані узгоджуються з зображеннями поверхонь покриттів, отриманих за допомогою металографічного мікроскопа (Табл.3.1). Значення  $R_p$  для покриттів з сульфатного електроліту з добавками аскорбінової та L-аргінінової кислот, також свідчать про більш високі захисні властивості покриттів в порівнянні не лише з непокритим зразком, а і з покриттям із стандартного сульфатного електроліту без добавок ПАР. На даних зразках спостерігається помірне зростання величини поляризаційного опору, яке свідчить про високу корозійну

стійкість сформованих покриттів у розчині хлориду натрію з концентрацією 30 г/л (Рис.3.11, криві 3-4).

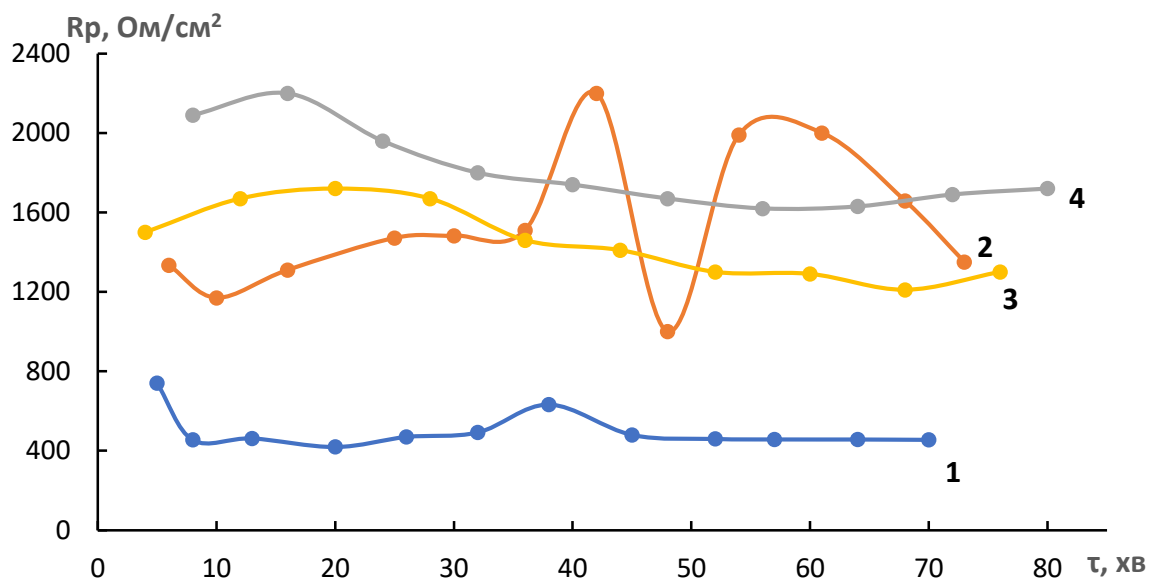
Розрахунки глибинного показника корозії  $P_h$  [мм/рік] для покриттів проводили за наступною формулою:

$$P_h = \frac{K_h}{R_p}, \quad (3.1)$$

де  $K_h$  - емпіричний коефіцієнт, мм · Ом/рік, а  $R_p$  – середнє арифметичне значення поляризаційного опору [27].

Обчислені глибинні показники для непокритого зразка  $P_h = 0,8035$  мм/рік, для зразка, отриманого із стандартного сульфатного електроліту з додаванням:

- без добавок  $P_h = 0,2667$  мм/рік,
- 0,5 г/л лимонної кислоти  $P_h = 0,2445$  мм/рік;
- 0,2 г/л аскорбінової кислоти  $P_h = 0,2180$  мм/рік;
- 0,2 г/л L-аргінінової кислоти  $P_h = 0,2729$  мм/рік.



Концентрація добавки г/л: 2 – 0; 3 – 0,2 аскорбінової кис-ти; 4 – 0,2 L-аргінінової кис-ти.

Рис. 3.11. Зміна поляризаційного опору сталевих та цинкових зразків покритих із сульфатного електроліту без та з добавкою в часі в розчині хлориду натрію концентрацією 30 г/л.



Отже, проаналізувавши результати отримані масометричним методом визначення показників корозії та методом поляризаційного опору дозволили зробити висновок, що використання в якості добавок поверхнево-активних речовин – органічних кислот в стандартному електроліті цинкування, призводить до покращення якості самих покриттів, зростання швидкості їх формування, підвищення їх протикорозійної стійкості.

## 4. КОМЕРЦІАЛІЗАЦІЯ НАУКОВОЇ РОЗРОБКИ

Застосування електрохімічних технологій, зокрема процесу гальванічного осадження цинку, відіграє ключову роль у різних промислових секторах, включаючи автомобільну промисловість, електроніку та будівництво, де попит на високоякісні антикорозійні покриття постійно зростає. Введення модифікованих складів, зокрема використання поверхнево-активних речовин, таких як аскорбінова кислота, L-аргінін та лимонна кислота, в сульфатні електроліти для осадження цинку, дає значну можливість для інновацій у технологіях обробки поверхні.

У цьому розділі ми досліджуємо потенціал для розробки бізнес-ідеї навколо запропонованих досягнень в області гальванічного осадження цинку. Суть цієї концепції запуску полягає в адаптації нових покращених сульфатних електролітів для промислових застосувань, особливо в підвищенні ефективності, якості та корозійної стійкості цинкових покриттів. Метою є створення конкурентної переваги, пропонуючи інноваційне рішення існуючих проблем у галузі, таких як рівномірність покриття, пористість, високі протикорозійні властивості та екологічна безпека.

У цьому розділі будуть викладені ключові складові бізнес-ідеї, включаючи процес розробки продукту, аналіз ринку, потенційні заявки та ідентифікацію цільових клієнтів. Крім того, ми розглянемо комерційну доцільність технології, враховуючи як технічні, так і економічні аспекти. Мета полягає в тому, щоб сформулювати життєздатну стратегію запуску, яка не тільки враховує зростаючий попит на ринку високоефективних цинкових покриттів, але також відповідає йому.

Інноваційна технологія: цинкування з сульфатного електроліту з введенням у склад добавки аскорбінової кислоти.

Розроблена нами технологія гальванічного осадження цинку базується на використанні стандартного сульфатного електроліту з додаванням аскорбінової

кислоти як комплексоутворюючого агента та інгібітора корозії. Такий підхід забезпечує:

- Високу екологічність процесу

Сульфатні електроліти не містять токсичних сполук, таких як ціаніди або хлориди важких металів, що полегшує утилізацію відходів та зменшує шкоду довкіллю.

- Покращення якості покриття

Аскорбінова кислота сприяє формуванню однорідного шару цинку з високою адгезією до основи, що значно покращує захист від корозії навіть у агресивних середовищах.

- Енергетичну ефективність

Використання розробленого складу електроліту знижує робочі напруги та енергоспоживання процесу.

- Конкурентну вартість

Компоненти сульфатного електроліту та аскорбінової кислоти є доступними та економічно вигідними у порівнянні з альтернативними технологіями.

Порівняно з іншими методами, розроблена технологія є найкращою з огляду на поєднання екологічності, економічності та якості покриття. Технологія гарячого цинкування є енергоємною і менш екологічною; лужні електроліти мають токсичні компоненти; а газотермічне напилення не забезпечує потрібного рівня захисту.

Розроблена нами технологія не лише вирішує ці недоліки, але й відкриває нові можливості для сталого виробництва. Це дозволяє зайняти унікальну нішу на ринку, задовольняючи зростаючий попит на ефективні та екологічно чисті рішення.

Завдяки своїм перевагам, наша технологія має широкий потенціал для застосування у виробництві автомобільних деталей, будівельних матеріалів, електроніки та інших галузей. Крім того, інноваційний підхід до сировини та

технології відкриває перспективи масштабного впровадження на міжнародних ринках.

Таким чином, стартап-проект має всі шанси стати не лише прибутковим бізнесом, а й зробити свій внесок у розвиток “зелених” технологій у промисловості.

#### 4.1 Формування ідеї розробки через систему «4 що?»

Таблиця 4.1. Формування ідеї розробки.

| Питання           | Відповіді                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Що є?</b>      | Є традиційна технологія гальванічного цинкування із сульфатного електроліту. Вона широко використовується, але має певні недоліки: обмежену якість покриття, екологічні ризики та високу енергозатратність.                                                                                  |
| <b>Що якщо?</b>   | Що якщо ми додамо до сульфатного електроліту аскорбінову кислоту як добавку? Це може покращити рівномірність покриття, підвищити корозійну стійкість і зменшити токсичність процесу. Крім того, це зменшить собівартість виробництва.                                                        |
| <b>Що вау?</b>    | Технологія з аскорбіновою кислотою забезпечує екологічність (відсутність токсичних компонентів), високу якість покриття, енергоефективність та можливість масштабування. Це значно покращує конкурентоспроможність і відкриває шлях до міжнародних ринків.                                   |
| <b>Що робити?</b> | Впровадити технологію в масштабне виробництво, протестувати її в різних галузях (автомобілебудування, будівництво, авіація). Розробити маркетингову стратегію, акцентуючи увагу на екологічності та економічності. У майбутньому розширити застосування на інші види гальванічного покриття. |

## 4.2 Аналіз конкурентів у сфері виробництва цинкових покриттів

Таблиця 4.2. Аналіз конкурентоспроможності розробки . Оцінка конкурентів в Україні

| Назва конкурента            | Локація                            | Опис                                                                                                                          | Вартість послуг                                        |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1                           | 2                                  | 3                                                                                                                             | 4                                                      |
| “Перша українська цинковня” | м. Стрий, Львівська область        | Основний напрямок - гаряче цинкування металоконструкцій, антикорозійний захист. Потужність становить до 3 тис. тонн на місяць | від \$200-300 за тонну залежно від складності покриття |
| “Метал Інвест”              | м. Черкаси                         | Виробництво гарячого цинкування з додатковими декоративними можливостями                                                      | від \$250 за тонну                                     |
| “GalvaEco”                  | м. Дніпро                          | Проектування та гальванічне цинкування під ключ. Використовують сучасні екологічні матеріали                                  | \$220-350 за тонну залежно від параметрів              |
| “Євроформат”                | Запоріжжя, Сарни (Рівненська обл.) | Провідна компанія в сфері цинкування металоконструкцій великих розмірів                                                       | \$280-350 за тонну                                     |
| “Топ-Метал”                 | м. Київ                            | Гальванічні покриття, включно з цинкуванням. Спеціалізуються на антикорозійних і декоративних покриттях                       | від \$300 за тонну                                     |

Таблиця 4.3. Оцінка конкурентів на світовому ринку

| Назва конкурента  | Локація         | Опис                                                                                   | Вартість послуг    |
|-------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1                 | 2               | 3                                                                                      | 4                  |
| Zincotech GmbH    | Німеччина       | Один із лідерів ринку, пропонує гальванічне цинкування для автомобільної промисловості | €400-600 за тонну  |
| Atotech           | Франція         | Високотехнологічні покриття з низьким впливом на екологію                              | €450-700 за тонну  |
| GalvanoTech USA   | США             | Інноваційні гальванічні рішення, у тому числі на основі цинку                          | \$500-700 за тонну |
| Metaproducts LTD  | Велика Британія | Покриття для медичного та авіаційного обладнання                                       | £400-600 за тонну  |
| Zinkveredelung AG | Швейцарія       | Якісні декоративні та антикорозійні покриття для преміум-сегмента                      | €550-800 за тонну  |

Перелік потенційних постачальників сировини (зокрема, за основу взято сульфат цинку) для наукової розробки наведено далі:

1. “Хімопторг”

- Орієнтовна вартість: 80-120 грн/кг
- Асортимент: Сульфат цинку для промислових цілей.

2. “Хімрезерв”

- Орієнтовна вартість: 90-110 грн/кг
- Доставка по Україні, сертифікована продукція.

3. “ПромХімГруп”

- Орієнтовна вартість: 100-130 грн/кг
- Спеціалізуються на постачанні для гальваніки.

#### 4. “ЛьвівХімТорг”

- Орієнтовна вартість: 85-125 грн/кг
- Великий вибір сировини для електrolітів.

#### 5. “Хімічні матеріали України”

- Орієнтовна вартість: 90-140 грн/кг
- Постачають також добавки для гальванічних процесів .



Рисунок 4.1. Квадрат Бове узагальнений за всіма можливими конкурентами

Наш стартап-проект, на початку може зайти на світовий ринок в якості «партизану», і в подальшому можливий перехід, при постійному вдосконаленні технології, в сектор «діють на флангах».

### Квадрат Бове за географічним розташуванням (Україна)



Рис. 4.2. Квадрат Бове за географічним розташуванням конкурентів

За географічним розташуванням, зокрема в Україні, наша власна розробка на початку також займає місце в секторі «партизани», проте за невеликий час вже зможе зайняти місце в секторі «діють на флангах» і в подальшому перейти в сектор «готові до атаки».

Методом Шонфільда визначаємо ключові фактори успіху реалізації ціннісних пропозицій.

Таблиця 4.4. Визначення коефіцієнту вагомості факторів успіху

| Фактор успіху                            | Експерт/експертна оцінка |   |   |   |   | Коефіцієнт вагомості фактору |
|------------------------------------------|--------------------------|---|---|---|---|------------------------------|
|                                          | 1                        | 2 | 3 | 4 | 5 |                              |
| Вартість процесу, грн/партію             | 3                        | 4 | 4 | 5 | 4 | 0,8                          |
| Термін експлуатації, років               | 3                        | 3 | 4 | 3 | 5 | 0,72                         |
| Ефективність та якість покриття          | 4                        | 4 | 3 | 3 | 2 | 0,64                         |
| Екологічність технології                 | 3                        | 4 | 3 | 5 | 4 | 0,76                         |
| Гнучкість (адаптивність) технології      | 2                        | 4 | 4 | 3 | 2 | 0,60                         |
| Швидкість та масштабованість виробництва | 2                        | 2 | 3 | 4 | 3 | 0,56                         |
| Енергозбереження                         | 4                        | 3 | 1 | 1 | 2 | 0,44                         |



Таблиця 4.5. Оцінка факторів підприємств споживачами

| Фактор успіху                                   | Коефіцієнт вагомості фактору (частка) | Конкуренти/оцінка факторів підприємств споживачами |             |            |              |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------|------------|--------------|
|                                                 |                                       | Наша розробка                                      | «Топ Метал» | «GalvaEco» | «Євроформат» |
| <b>Вартість процесу, грн/партію</b>             | 0,15                                  | 5,3,2                                              | 4,3,5       | 3,2,2      | 3,1,2        |
| <b>Термін експлуатації, років</b>               | 0,14                                  | 4,4,3                                              | 5,2,4       | 4,3,3      | 3,2,4        |
| <b>Ефективність та якість покриття</b>          | 0,12                                  | 4,5,5                                              | 4,4,4       | 3,4,2      | 5,4,5        |
| <b>Екологічність технології</b>                 | 0,14                                  | 4,3,5                                              | 4,5,4       | 3,4,5      | 5,2,3        |
| <b>Гнучкість (адаптивність) технології</b>      | 0,12                                  | 5,5,5                                              | 4,5,5       | 4,3,4      | 3,3,4        |
| <b>Швидкість та масштабованість виробництва</b> | 0,11                                  | 3,2,4                                              | 5,4,3       | 3,2,2      | 4,5,5        |
| <b>Енергозбереження</b>                         | 0,08                                  | 4,5,5                                              | 3,4,4       | 2,3,4      | 3,4,3        |

Таблиця 4.6. Визначення коефіцієнту вагомості факторів підприємств споживачами

| Фактор успіху                            | Коефіцієнт вагомості фактору (частка) | Конкуренти/оцінка факторів підприємств споживачами |             |            |              |
|------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------|------------|--------------|
|                                          |                                       | Наша розробка                                      | «Топ Метал» | «GalvaЕco» | «Євроформат» |
| Вартість процесу, грн/партію             | 0,15                                  | 0,5                                                | 0,6         | 0,35       | 0,3          |
| Термін експлуатації, років               | 0,14                                  | 0,55                                               | 0,55        | 0,47       | 0,42         |
| Ефективність та якість покриття          | 0,12                                  | 0,56                                               | 0,48        | 0,36       | 0,56         |
| Екологічність технології                 | 0,14                                  | 0,70                                               | 0,61        | 0,56       | 0,47         |
| Гнучкість (адаптивність) технології      | 0,12                                  | 0,48                                               | 0,56        | 0,43       | 0,40         |
| Швидкість та масштабованість виробництва | 0,11                                  | 0,33                                               | 0,44        | 0,26       | 0,47         |
| Енергозбереження                         | 0,08                                  | 0,37                                               | 0,29        | 0,24       | 0,27         |

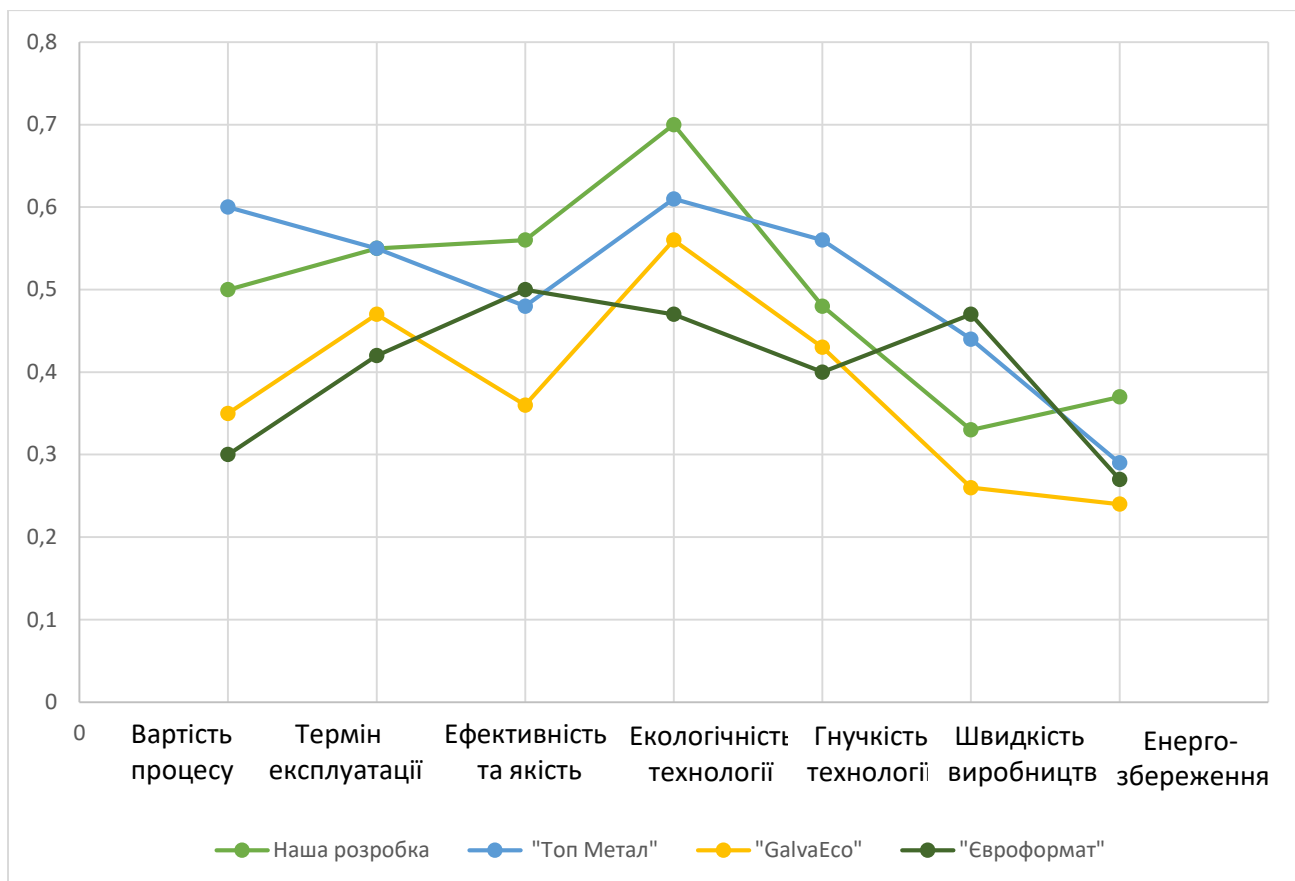


Рис.4.3. Аналіз факторів успіху для конкурентів-«лідерів» та конкурентів «готових до атаки» у порівнянні з нашою розробкою

#### **Аналіз отриманих даних:**

**Наша розробка (стартап-проект):** ключовими факторами успіху для даної розробки є показники «Ефективність та якість покриття», «Екологічність технології» та «Енергозбереження».

Також можливий варіант становлення факторів «Гнучкість технології» та «Термін експлуатації», ключовими, оскільки тут потрібно обігнати потрібно тільки одного конкурента.

**«Топ Метал»:** ключовим фактором успіху для цього підприємства є показник «Гнучкість технології». «Ціна» не може бути ключовим фактором успіху.

Також можливий варіант становлення факторів «Екологічність технології», «Енергозбереження», «Термін експлуатації», «Швидкість виробництва» ключовими.

**«GalvaEco»:** Найбільш близькими до статусу ключових факторів є такі показники, як «Термін експлуатації», «Екологічність технології», «Гнучкість технології», потрібно обігнати по два конкуренти.

**«Євроформат»:** ключовим фактором успіху для цього підприємства є показник «Швидкість виробництва».

Також можливий варіант становлення фактору «Ефективність та якість покриття» ключовим.

Результати аналізу зовнішнього середовища представлені у таблиці 4.7 загроз і можливостей зовнішнього середовища

Таблиця 4.7. Аналіз загроз та можливостей для стартапу: SWOT-аналіз у контексті PESTLE

| Можливості                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Загрози                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Політична сфера</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <p>1. <b>Стимулювання “зелених” технологій урядами (60%)</b></p> <p>Багато країн підтримують екологічно чисті технології через субсидії, податкові пільги та програми розвитку. Це може знизити витрати стартапу та створити конкурентну перевагу.</p> <p>2. <b>Міжнародна політика щодо обмеження токсичних матеріалів (50%)</b></p> | <p>1. Політична нестабільність у регіоні діяльності (40%)</p> <p>Нестабільність може призвести до ризиків постачання сировини, змін у регуляторній базі та економічних обмежень.</p> <p>2. Регуляторні бар’єри в експорті (30%)</p> <p>У різних країнах існують різні стандарти на екологічні технології, що</p> |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Підписання угод, які обмежують використання ціанідів та інших небезпечних речовин, сприятиме попиту на нашу технологію.                                                                                                                                                                                                                                                | може ускладнити вихід на міжнародний ринок.                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Економічна сфера</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <p><b>1. Зростаючий ринок корозійного захисту (70%)</b></p> <p>Світовий ринок антикорозійних покриттів стрімко розширюється через зростання будівельної галузі та інфраструктурних проєктів.</p> <p><b>2. Низька вартість сировини (40%)</b></p> <p>Використання доступних компонентів, таких як сульфати та аскорбінова кислота, знижує собівартість виробництва.</p> | <p>1. Інфляція та коливання валютного курсу (50%)</p> <p>Залежність від імпорту сировини може вплинути на вартість продукції через економічну нестабільність.</p> <p>2. Конкуренція з боку традиційних методів (60%)</p> <p>Низька вартість і широка популярність альтернативних технологій може ускладнити завоювання ринку.</p> |
| <b>Географічна сфера</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <p><b>1. Глобалізація ринків (50%)</b></p> <p>Можливість співпраці з міжнародними партнерами та розширення на нові регіони, особливо в країни, де є попит на екологічні рішення.</p> <p><b>2. Локалізація виробництва (40%)</b></p> <p>Створення локальних виробничих потужностей знизить логістичні витрати та забезпечить швидкість доставки клієнтам.</p>           | <p>1. Ризики природних катаклізмів (20%)</p> <p>Зміни клімату можуть вплинути на стабільність ланцюгів постачання або виробничі потужності.</p> <p>2. Транспортні витрати (30%)</p> <p>Логістика, особливо для експорту, може суттєво збільшувати витрати через підвищення цін на паливо або віддаленість ринків збуту.</p>       |
| <b>Культурна сфера</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>1. Підтримка екологічної культури (60%)</b></p> <p>Зростаюча обізнаність суспільства щодо екологічних проблем стимулює попит на “зелені” технології.</p> <p><b>2. Розвиток корпоративної соціальної відповідальності (30%)</b></p> <p>Багато компаній прагнуть використовувати екологічні матеріали, що може сприяти партнерству.</p>                            | <p>1. Недостатня обізнаність споживачів (50%)</p> <p>Потрібно буде інвестувати в освітні кампанії, щоб пояснити переваги технології для потенційних клієнтів.</p> <p>2. Консервативність виробників (40%)</p> <p>Деякі компанії можуть не бути готовими змінювати технології через страх ризиків чи необхідність додаткових інвестицій.</p> |
| <p><b>Демографічна сфера</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <p><b>1. Зростання урбанізації (50%)</b></p> <p>Збільшення кількості міст призводить до зростання попиту на інфраструктурні проєкти, що потребують антикорозійного захисту.</p> <p><b>2. Сталий ріст кількості кваліфікованих фахівців (40%)</b></p> <p>Сучасні технічні університети випускають дедалі більше спеціалістів, що може спростити формування команди.</p> | <p>1. Скорочення трудових ресурсів у деяких регіонах (30%)</p> <p>Старіння населення в певних країнах може ускладнити пошук персоналу.</p> <p>2. Міграційні проблеми (20%)</p> <p>Масова міграція може спричинити дефіцит кваліфікованих працівників у регіонах із низькою економічною стабільністю.</p>                                    |
| <p><b>Науково-технічний прогрес</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <p><b>1. Інноваційні розробки в хімічній галузі (70%)</b></p> <p>Постійний розвиток нових добавок і матеріалів може дозволити вдосконалювати технологію.</p>                                                                                                                                                                                                           | <p>1. Швидка поява конкурентних технологій (60%)</p> <p>Інші компанії можуть розробляти альтернативи з кращими характеристиками.</p>                                                                                                                                                                                                        |

|                                                                                                                                                   |                                                                                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>2. Поширення автоматизації (50%)</b><br>Впровадження автоматизованих систем у виробництво може зменшити витрати та підвищити якість продукції. | <b>2. Застарілість обладнання (40%)</b><br>Неперервний розвиток технологій може зробити існуючі виробничі потужності нерелевантними. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

#### 4.3 Розрахунок оптимального рівня собівартості розробки

Вихідні дані:

- Загальний бюджет: 700 тис. грн
- Допустимі витрати: 600 тис. грн
- Річний випуск продукції: 1000 м<sup>2</sup>/рік
- Вартість основних компонентів 1 м<sup>3</sup> електроліту: 20 тис.грн.
- Термін експлуатації: 1 років

Планові витрати:

- Оренда лабораторії
- Оплата праці
- Покупка реактивів та устаткування
- Отримання патенту та ліцензії

##### 4.3.1 Розрахунок собівартості за витратним методом

Розрахунок амортизації, яка становить 10% від витрат:

$$A = 0,1 \cdot 600 = 60 \text{ тис. грн} \quad (4.1)$$

Розрахунок оборотних засобів:

$$ОбЗ = Во \cdot Т \cdot В = 20 \cdot 1 \cdot 25 = 500 \text{ тис. грн} \quad (4.2)$$

де Во – Вартість основних компонентів 1 м<sup>3</sup> електроліту, – термін експлуатації електроліту, В – вартість виготовлення 1 м<sup>3</sup> електроліту.

Собівартість розрахуємо за формулою:

$$C = A + ОбЗ + ФОП = 60 + 500 + 65,88 = 625,88 \text{ тис. грн} \quad (4.3)$$

де ФОП – фонд оплати праці науковцям, розрахований наступним чином:

$$\text{ФОП} = \text{ЗП} + \text{Н} = 54 + 11,88 = 65,88 \text{ тис. грн} \quad (4.4)$$

де ЗП – заробітна плата, Н – нарахування на ЗП.

ЗП та Н розраховуємо наступним чином:

$$\text{ЗП} = \text{К} \cdot \text{З} \cdot \text{М} = 1 \cdot 18 \cdot 3 = 54 \text{ тис. грн} \quad (4.5)$$

де К – кількість науковців що отримують зарплатню (заробітну плату отримує лише науковий керівник, оскільки наукова робота для студента проведена в рамках магістерської дисертації), З – заробітна плата на місяць, М – кількість місяців витрачених на розробку (розробка проводилась під час переддипломної практики на протязі 3 місяців).

$$\text{Н} = 0,22 \cdot \text{ЗП} = 0,22 \cdot 54 = 11,88 \text{ тис. грн} \quad (4.6)$$

Ціну розраховуємо як собівартість з урахуванням інфляції (3% за 3 місяці з вересня по листопад включно):

$$\text{Ц} = \text{С} \cdot 1,03 = 644,66 \text{ тис. грн} \quad (4.7)$$

Розрахунок прибутку:

$$\text{П} = \text{Ц} - \text{С} = 644,66 - 625,88 = 18,78 \text{ тис. грн} \quad (4.8)$$

*Отримані показники за витратним методом:*

- Ціна: 644,66 тис. грн
- Собівартість: 625,66 тис. грн
- Прибуток: 18,78 тис. грн ( покриття інфляції)

#### **4.3.2 Розрахунок собівартості за агрегатним методом**

Електроліти цинкування мають великий ціновий діапазон, в залежності від типу електроліту та його характеристик:

- 100 тис. грн/м<sup>3</sup>
- 60 тис. грн/м<sup>3</sup>
- 20 тис. грн/м<sup>3</sup>

Коефіцієнти вибіркості будуть становити: 0,5; 0,3; 0,2 - відповідно.

Середній прибуток розраховуємо за формулою:

$$\text{П} = 0,5 \cdot 100 + 0,3 \cdot 60 + 0,2 \cdot 20 = 72 \text{ тис. грн}$$

$$\text{С} = \text{Ц} - \text{П} \quad (4.9)$$



$$C = (100 + 60 + 20) - 72 = 108 \text{ тис. грн}$$

$$Ц_a = C + П \quad (4.10)$$

$$Ц_a = 108 + 72 = 180 \text{ тис. грн}$$

*Отримані показники за агрегатним методом:*

- Ціна: 180 тис. грн
- Собівартість: 108 тис. грн
- Прибуток: 72 тис. грн

#### **4.3.4 Розрахунок собівартості за параметричним показником**

Вартість затрат на майбутню модернізацію електроліту було визначено інвестором і вона склала 25% загального бюджету.

Розрахунок ціни:

$$Ц_{пар} = Ц_a + Заг \text{ бюд} \cdot 25\% \quad (4.11)$$

$$Ц_{пар} = 180 + 700 \cdot 0,25 = 355 \text{ тис. грн}$$

$$C = Ц_{пар} - П_a = 355 - 72 = 283 \text{ тис. грн} \quad (4.12)$$

$$П = Ц_{пар} - C = 355 - 283 = 72 \text{ тис. грн} \quad (4.13)$$

*Отримані показники за параметричним методом:*

- Ціна: 355 тис. грн
- Собівартість: 283 тис. грн
- Прибуток: 72 тис. грн

#### **4.3.5 Розрахунок собівартості за методом проникнення**

Вихідні дані:

- Рентабельність розробки (Р) = 65%
- Економічна ефективність (ЕЕ) = 35%

З цього собівартість становить:

$$C = \frac{П_a}{Р}, \quad (4.14)$$

де  $П_a$  – прибуток за агрегатним методом.

$$C = \frac{72}{0,65} = 110,77 \text{ тис. грн}$$

Ціна залежить від платоспроможності споживачів та від попиту:

$$Ц = C + \Pi_a, \quad (4.15)$$

$$Ц = 110,77 + 72 = 182,77 \text{ тис. грн}$$

*Отримані показники за методом проникнення:*

- Ціна: 182,77 тис. грн
- Собівартість: 110,77 тис. грн
- Прибуток: 72 тис. грн

#### **4.3.6 Розрахунок собівартості на основі точки беззбитковості**

Вихідні дані:

Не змінні витрати:

- Оренда лабораторії – 20% від бюджету
- Ліцензія – 10% від прибутку
- Патентування – 10% від прибутку

Змінні витрати:

- Витрати на реагенти для електроліту – 30%
- Витрати на обладнання – 50%.

Рентабельність = 65%

Ефективність = 35%

$$C = A + O\&3 = 6\% \cdot B + 15\% \cdot B + 50\% \cdot B = 71\%, \quad (4.16)$$

де B -витрати.

$$C = 0,71 \cdot 600 = 426 \text{ тис. грн}$$

Ціна та прибуток розраховуємо як у методі проникнення:

$$Ц = C \cdot \left(1 + \frac{EE}{P}\right) \quad (4.17)$$

$$Ц = 426 \cdot \left(1 + \frac{0,35}{0,65}\right) = 655,38 \text{ тис. грн}$$

$$\Pi = 655,38 - 426 = 229,38 \text{ тис. грн}$$

*Отримані показники на основі точки беззбитковості:*

- Ціна: 655,38 тис. грн

- Собівартість: 426 тис. грн

- Прибуток: 229,38 тис. грн

Таблиця 4.8. Результат дослідження прогнозу цінового ринку

| Назва методу                   | Ціна одиниці, тис. грн | Прибуток, тис. грн | Собівартість, тис. грн |
|--------------------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| Витратний                      | 644,66                 | 625,66             | 18,78                  |
| Агрегатний                     | 180                    | 108                | 72                     |
| Параметричний                  | 355                    | 383                | 72                     |
| Проникнення                    | 182,77                 | 110,77             | 72                     |
| На основі точки беззбитковості | 655,38                 | 426                | 229,38                 |

## Висновки

Розроблений стартап, заснований на технології гальванічного цинкування із сульфатного електроліту з додаванням аскорбінової кислоти, має значний потенціал для успішної реалізації на ринку. У порівнянні з конкурентами, наш проєкт вирізняється інноваційним підходом, екологічністю, економічною ефективністю та високою якістю продукції.

Завдяки використанню сучасних нетоксичних матеріалів, ми не лише забезпечуємо відповідність суворим міжнародним екологічним стандартам, але й створюємо конкурентну перевагу для виходу на зарубіжні ринки. Низька собівартість технологічного процесу дозволяє пропонувати споживачам конкурентні ціни, зберігаючи високу якість покриттів.

Порівняльний аналіз демонструє, що наша технологія перевершує більшість аналогів за ключовими параметрами, такими як рівномірність покриття, енергозбереження, адаптивність та екологічна безпека. Крім того, гнучкість процесу дозволяє інтегрувати рішення в різні галузі промисловості, від автомобілебудування до інфраструктурних проєктів.

Таким чином, проєкт не лише відповідає сучасним вимогам, але й формує нові стандарти в галузі гальванічного цинкування, закладаючи основу для довгострокового успіху та конкурентоспроможності як в Україні, так і за її межами.

## ВИСНОВКИ

Дана магістерська дисертація присвячена розробці оптимального складу сульфатного електроліту з добавками органічних поверхнево-активних речовин для отримання якісних корозійностійких гальванічних цинкових покриттів.

За робочий обрано стандартний сульфатний електроліт цинкування, який характеризується простим складом, стабільністю в роботі, дешевизною та екологічністю. В якості добавок поверхнево-активних речовин запропоновано лимонну, аскорбінову та L-аргінінову кислоти, які зарекомендували себе як добавки, що підвищують якість та його корозійну стійкість цинкового покриття зменшуючи його пористість. Крім того, відзначено вплив на швидкість формування покриттів при застосуванні ПАР і підвищення виходу металу за струмом. Найкращі результати для цинкового покриття отримані при введенні в розчин добавки аскорбінової кислоти в кількості 0,2г/л: при оптимальній густині струму 4 А/дм<sup>2</sup> швидкість осадження становить 0,9426 мкм/хв з виходом цинку за струмом 97,8%, в порівнянні з 0,8588 мкм/хв та 94,5% відповідно з електроліту без добавок.

Корозійні випробовування отриманих покриттів масовим методом і методом поляризаційного опору також свідчать про більш високі експлуатаційні характеристики (корозійна стійкість) для покриттів отриманих з розчинів з додаванням органічних кислот, зокрема аскорбінової кислоти. Ступінь захисту поверхні в розчині 3%-вого хлориду натрію становить  $Z=65,97\%$ , що є досить високим показником. А отримані методом поляризаційного опору дані підтверджують високу корозійну стійкість покриттів, сформованих з сульфатних розчинів за присутності ПАР.

В дисертаційній роботі також розроблено стартап проєкт комерціалізації розробки шляхом вдосконалення складу сульфатного електроліту цинкування введенням екологічнобезпечної добавки поверхнево-активної речовини – аскорбінової кислоти, з метою підвищення ефективності режиму осадження та покращення якості і корозійної стійкості цинкових покриттів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Електронний ресурс : [<http://impact.nace.org/economic-impact.asp>]
2. Авдеенко А.П., Поляков А.Е. А –18 Коррозия и защита металлов: Краткий курс лекций. – Краматорск: ДГМА, 2003. – 104 с.
3. Нестеренко С. В. Конспект лекцій з дисциплін «Електрохімія і захист від корозії» для студентів 3–5 курсів денної і заочної форм навчання за напрямками підготовки 6.060101 – Будівництво, 6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси) (фахові спрямування «Водопостачання та водовідведення», «Теплопостачання та вентиляція») /С. В. Нестеренко; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2017. – 104 с.
4. Niaounakis, M. (2015). *Biopolymers: Processing and Products*. Chapter 13 – Coating Compositions, 431-445. Електронний ресурс: [<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323266987000131>]
5. Stahl, L., & Smoliakova, I. P. (2007). Zinc Organometallics. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III: From Fundamentals to Applications* (Vol. 2, pp. 309-418). Електронний ресурс: [<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B008045047400040>]
6. Cockerill, I., Su, Y., Sinha, S., Qin, Y.-X., Zheng, Y., Young, M.L., & Zhu, D. (2020). Porous zinc scaffolds for bone tissue engineering applications: a novel additive manufacturing and casting approach. *Mater. Sci. Eng.: C*, 110, 110738. Електронний ресурс: [doi:<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110738>]
7. Chua, K., Khan, I., Malhotra, R., & Zhu, D. (2021). Additive manufacturing and 3D printing of metallic biomaterials. In *\*Engineered Regeneration\** (Vol. 2, pp. 288-299). Електронний ресурс: [<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666138121000232>]
8. Мельник, К.Г. (2012). *Металеві покриття в харчовому машинобудуванні*. Науковий керівник: канд. техн. наук, доц. І.В. Лебединець. Харківський державний університет харчування та торгівлі. Електронний ресурс:

[[https://repo.btu.kharkov.ua/bitstream/123456789/29084/1/Aktualni\\_problemy\\_rozvytku\\_2012\\_\\_\\_2-88.pdf](https://repo.btu.kharkov.ua/bitstream/123456789/29084/1/Aktualni_problemy_rozvytku_2012___2-88.pdf)]

9. Дацко, Б. М. Визначення роботоздатності цинкових покриттів в умовах механічних напружень та корозивних середовищ. Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2018. Електронний ресурс: [<https://science.lpnu.ua/sites/default/files/journal-paper/2018/nov/14949/vis886ximia219.pdf>]

10. Бурделюк, Л. І., Крюкова, О. А. (2020). Характеристика сучасних методів нанесення захисних цинкових покриттів. Технології та дизайн, (4), 1-10. Київський національний університет технологій та дизайну. ISSN 2304-2605. Електронний ресурс: [[https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/17009/1/td\\_2020\\_N4\\_14.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/17009/1/td_2020_N4_14.pdf)]

11. ДСТУ 2491-94 Покриття металеві та неметалеві неорганічні

12. Конспект лекцій з курсу «Технології нанесення гальванічних покриттів», викладач Мотронюк Т. І.: Київ, 2022

13. Ткаченко О. В., Ярмоленко С. Ю. «Економічні фактори при обранні варіантів електродитів лужного та кислого цинкування». Монографія. – Київ: Київський національний університет технологій та дизайну, 2020. – С. 131-137.

14. Бабюк Н.В., Барсуков В.З. «Обґрунтування вибору електродиту і розрахунок режиму матового цинкування деталей нескладного профілю» / Київський національний університет технологій та дизайну. — Київ: КНУТД, 2019. — 45 с. [Електронний ресурс] - [https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/18611/1/Promising\\_2019\\_P076-086.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/18611/1/Promising_2019_P076-086.pdf).

15. Yakymenko, H. Ya., Artemenko, V. M. (2006). Technical Electrochemistry. Ch. III Galvanic Manufacturing. Kharkiv: NTU 'KhPI' 2006. – 272 p.

16. Блискоутворюючі добавки ТОВ «ЕКОЛ» [https://ecol.prom.ua/ua/about\\_us](https://ecol.prom.ua/ua/about_us)

17. Власенко Т.М., Крюкова О.А. Прогресивні електроліти цинкування // Хімічні та біофармацевтичні технології. — Київ: Київський національний університет технологій та дизайну, 2019. — № 1 (30). — С. 1-10. — ISSN 2304-2605. — УДК 669.587.file:///C:/Users/User/Downloads/td\_2019\_1\_16.pdf
18. Kudryavtsev N.P. // Elektrokhimicheskiepokrytiyametallami. [Electrochemical coating withmetals] М.: Chemistry. 1979.-351 s.
19. СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЦИНКУВАННЯ В ЛУЖНИХ ТА ПІРОФОСФАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ: Ткаченко О. В., Майор В. О., Сауляк Т. І. [Електронний ресурс] - [https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/15636/1/td\\_2020\\_N1\\_15.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/15636/1/td_2020_N1_15.pdf).
20. Brânzoi, V., Prună, A., & Brânzoi, F. (2007). The effect of some organic surfactants on the corrosion of zinc in neutral and alkaline aqueous solutions. *Revue Roumaine de Chimie*, 52(6), 587–595. [Електронний ресурс] - [https://www.researchgate.net/profile/Florina-Branzoi/publication/267236704\\_The\\_effect\\_of\\_some\\_organic\\_surfactants\\_on\\_the\\_corrosion\\_of\\_zinc\\_in\\_neutral\\_and\\_alkaline\\_aqueous\\_solutions/links/546202170cf27487b45576cf/The-effect-of-some-organic-surfactants-on-the-corrosion-of-zinc-in-neutral-and-alkaline-aqueous-solutions.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Florina-Branzoi/publication/267236704_The_effect_of_some_organic_surfactants_on_the_corrosion_of_zinc_in_neutral_and_alkaline_aqueous_solutions/links/546202170cf27487b45576cf/The-effect-of-some-organic-surfactants-on-the-corrosion-of-zinc-in-neutral-and-alkaline-aqueous-solutions.pdf)
21. Vysotskaya Nadezhda Andreevna, Kabylbekova Balzhan Nurmanovna, Spabekova Rosa Spabekovna, Kurbanbekov Karim Temirovich, Menlibayeva Gulmira Adyrbekova, Koshkarbayeva Shaizada Turtayevna. «Terms of use of Surface Active Substances (SAS) To Receive Quality Galvanic Coatings of Zinc». 2019 - Volume 35, Number 4. South Kazakhstan State University Named after M.Auezov, 160012, Tauke Khan Avenue 5, Shymkent city, Kazakhstan. [Електронний ресурс] - <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350413>
22. Nayana, K.O., & Venkatesha, T.V. (2011). Synergistic effects of additives on morphology, texture and discharge mechanism of zinc during electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 663(2), 98-107. [Електронний ресурс] - <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S157266571100498X>



23. Gomes, A., & da Silva Pereira, M. I. (2006). Electrochemical action. Electro-deposition of Zn in the presence of surfactants: Part I. Voltammetric and structural studies. *Electrochimica Acta*, 52(3), 863-871. [Електронний ресурс] - <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468606006918>
24. Sai Jyotheender, K., Punith Kumar, M.K., & Srivastava, Chandan. (2021). Influence of surfactant polarity on the evolution of micro-texture, grain boundary constitution and corrosion behavior of electrodeposited Zn coatings. *\*Surface and Coatings Technology\**, 423, 127594. [Електронний ресурс] - <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897221007684>
25. Методи визначення швидкості корозії металів: метод. вказівки до викон. лаборатор. робіт для студ. спец. 7.05130103 і 8.05130103 «Технічна електрохімія» усіх форм навч./Уклад.: О. І. Букет, Ю. С. Герасименко, Ю. Ф. Фатєєв. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – Ч.ІІІ: Метод поляризаційного опору – 24 с.
26. G. Vasyliiev, V. Vorobyova, D. Uschapovskiy and O. Linucheva (2022) Local electrochemical deposition of copper from sulfate solution *J. Electrochem. Sci. Eng.* DOI: <http://dx.doi.org/10.5599/jese.1352>.
27. SO 2819:2017. Metallic coatings on metallic substrates — Methods of testing for the assessment of adhesion. Geneva: International Organization for Standardization, 2017. 16 p.
28. Пригалінська В.М., Фроленкова С.В., Мотронюк Т.І. Вплив складу електроліту цинкування на швидкість осадження металу та якість осаду /Збірка тез доповідей Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (26-29 вересня 2023 р., м. Київ). 344с.
29. Viktoriia Pryhalinska, Svetlana Frolenkova The dependence of the quality of the zinc coating and the rate of its formation on the composition of the electrolyte /Science and Technology of the XXI Century: Proceedings of the XXIV International R&D Online Conference for Students and Emerging Researchers (23 November, 2023.) Kyiv, 2023. Part I. 200 p.

## ДОДАТОК А –ТЕЗИ копія

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



Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та  
екології,  
присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського  
Збірка тез доповідей

International Conference on Chemistry, Chemical Technology  
and Ecology,  
dedicated to the 125th anniversary of Igor Sikorsky Kyiv  
Polytechnic Institute  
Book of abstracts

26-29 вересня 2023 року

Київ 2023

## ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ЦИНКУВАННЯ НА ШВИДКІСТЬ ОСАДЖЕННЯ МЕТАЛУ ТА ЯКІСТЬ ОСАДУ

Пригалінська Вікторія, Фроленкова Світлана, Мотронюк Тетяна  
Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна  
e-mail: vika20021015@gmail.com

Для нанесення захисних товстошарових цинкових покриттів на сталеві деталі простої конфігурації, найчастіше використовують стандартний сульфатний електроліт. Його переваги полягають не лише в високих значеннях виходу металу за струмом та стабільності роботи, що дозволяє експлуатувати його протягом тривалого часу за умови незначного корегування, а й у простоті та дешевизні компонентів розчину. Введення в склад поверхнево-активних органічних добавок впливає не лише на вигляд, якість та структуру осаджуваних шарів, а і на швидкість формування металевої структури.

**Метою даної роботи** є встановлення впливу поверхнево-активних речовин (органічних кислот) на якість цинкового покриття та швидкість його осадження.

**Методика.** Для дослідження процесів формування цинкових покриттів на сталі за прототип було обрано стандартний промисловий сульфатний електроліт цинкування, який має наступний склад, г/л:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 215,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – 30,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 50. Осадження здійснювали за кімнатної температури, густини струму в діапазоні 1...4 А/дм<sup>2</sup>. В якості поверхнево-активної речовини використовували органічну кислоту, яку вводили в робочий електроліт у кількості 1...4 г/л. Кислотність розчину контролювали за допомогою рН-метра та підтримували в межах 3,5 ... 4,5. Якість отриманих цинкових шарів оцінювали за допомогою металографічного мікроскопа.

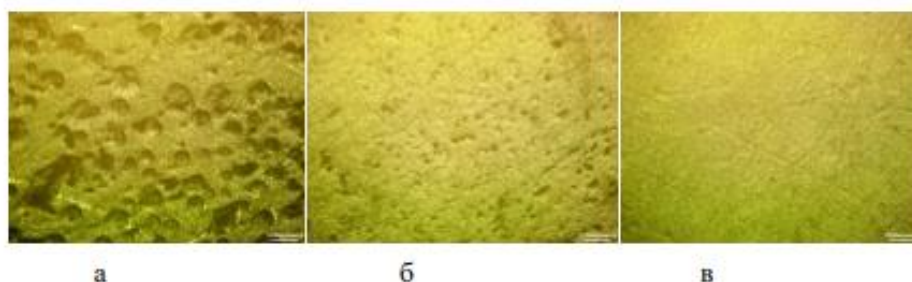
Поляризаційні вимірювання проводили використовуючи трьохелектродну комірку. Реєстрацію даних здійснювали за допомогою USB – осцилографа марки Hantek DSO 6022be. В якості робочого електрода застосовували сталь марки 3, допоміжних електродів - цинкового та платинового.

Корозійну стійкість нанесених цинкових покриттів визначали методом поляризаційного опору, використовуючи в якості контрольного агресивного середовища розчин хлориду натрію з концентрацією 50г/л.

**Результати.** Застосування сульфатного електроліту дозволяє отримувати рівномірні, гладкі, світлі осад з виходом металу за струмом 94–95% в діапазоні густин струму 1...2 А/дм<sup>2</sup>. Крім того, вибір цих розчинів також обумовлено більш низькою вартістю в порівнянні з іншими електролітами, стабільністю при роботі та екологічною безпечністю, тобто легкістю утилізації перед скиданням в загальну каналізацію після відпрацювання.

При порівнянні якості покриттів отриманих з сульфатного електроліту без та з додаванням органічних ПАВ, в останньому випадку спостерігається зменшення пористості та підвищення рівномірності покриття (Рисунок1), що в свою чергу пояснюється підвищенням поляризації та збільшенням розсіювальної здатності розчину. При цьому цинкове покриття набуває світло-сірого забарвлення з ледь помітним світло-блакитним відтінком.





Концентрація ПАР, г/л: 1 – 0; 2 – 1,5; в – 4.

Рисунок 1. Структура цинкового покриття отриманого з сульфатного електроліту цинкування без та з додаванням поверхнево-активної речовини

З метою підбору оптимальної концентрації ПАР, її вводили в сульфатний електроліт без інших добавок, фіксуючи приріст маси зразків та якість осаду за фіксований час. Крім того, введення добавки в розчин дозволило підвищити величину густини струму, а це в свою чергу пришвидшило час формування та нарощування цинкових шарів.

Для дослідження кінетики процесу осадження цинкових покриттів були зняті поляризаційні криві в сульфатному електроліті з додаванням органічної речовини в різній концентрації. Введення в сульфатний розчин добавки впливає на перебіг процесу виділення водню, що відображається й на ході катодної кривої. Крім того, чим більше концентрації добавки, тим плавніше стає підйом, що дозволяє припустити, що при досягненні певного значення потенціалу до побічного процесу відновлення водню приєднується реакція відновлення органічної речовини. При величині густини струму  $i_k=4$  А/дм<sup>2</sup> вихід цинкового покриття за струмом із сульфатного електроліту з додаванням органічних добавок та без них, є майже однаковим і становить приблизно 94 - 95%, що повністю узгоджується з ходом катодних кривих.

Для визначення корозійної стійкості отриманих цинкових покриттів проводили вимірювання значень поляризаційного опору, попередньо отримавши покриття цинку товщиною 20 мкм. В якості робочого корозійного середовища використовували розчин 50 г/л NaCl.

Вимірювання значень поляризаційного опору на зразку без попереднього нанесення цинкового покриття показує періодичне зростання та спадання значень, що свідчить про формування на поверхні сталевого зразка плівки продуктів корозії і поступове її розчинення під дією хлорид – іонів. Для зразка, вкритого цинком з сульфатного електроліту з добавкою ПАР, спостерігається помірне зростання величини  $R_p$ , що свідчить про високу корозійну стійкість покриття. Такі дані добре узгоджуються і зі знімками отриманими за допомогою металографічного мікроскопа, на яких видно рівномірно осадований шар цинку.

**Висновок.** Проаналізувавши якість отриманих покриттів, величини виходу цинку за струмом та швидкість осадження шарів, було встановлено, що оптимальним є застосування сульфатного електроліту з додаванням добавки ПАР в концентрації 4 г/л. Електроліт є достатньо швидкісним при густині струму 4А/дм<sup>2</sup> з високим виходом металу за струмом, а отримані покриття мають високу корозійну стійкість, яка була підтверджена методом вимірювання поляризаційного опору.

ISSN 2411-3050

**NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF UKRAINE  
“IGOR SIKORSKY KYIV POLYTECHNIC INSTITUTE”**

**POLYTECHNIC UNIVERSITY OF THE PHILIPPINES,  
THE PHILIPPINES**

**Kyiv**

**November 23, 2023**

**XXIV INTERNATIONAL R&D ONLINE CONFERENCE FOR  
STUDENTS AND EMERGING RESEARCHERS  
“SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE XXI CENTURY”**



**CONFERENCE PROCEEDINGS  
PART I**



## THE DEPENDENCE OF THE QUALITY OF THE ZINC COATING AND THE RATE OF ITS FORMATION ON THE COMPOSITION OF THE ELECTROLYTE

*Viktorii Pryhalinska, Svetlana Frolenkova*

*Faculty of Chemical Technology, National Technical University of  
Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*

**Keywords:** zinc coatings, sulfate electrolyte, organic additives, corrosion resistance, polarization measurements.

**Introduction.** For the application of protective coatings with a thick layer of zinc on steel parts of a simple configuration, a standard sulfate electrolyte is often used. The advantages of this method include not only high values of metal output when current supply and stable operation, which allows it to be used for a long period with minimal adjustments. Another positive aspect is the simplicity and efficiency of the components of the solution. The addition of surface-active organic additives affects not only the properties, quality and structure of the coating but also the speed of formation of the metal structure.

**Objectives.** The purpose of this scientific research is to determine the impact of surface-active substances, in particular organic acids, on the characteristics of zinc coating and the rate of its formation.

**Methods.** To study the formation of zinc coatings on steel in the framework of this study, a standard industrial electrolyte for galvanizing was used, which consists of the following components, g/l:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 215,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – 30,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – 50. Electrodeposition was carried out at room temperature, with current densities ranging from 1 to 4 Amperes per square decimeter ( $\text{A}/\text{dm}^2$ ). Organic acid was used as a surface-active substance, which was added to the working solution in the amount of 1 to 4 grams per litre (g/l). The level of acidity of the solution was controlled by the pH meter and was maintained between 3.5 and 4.5. Evaluation of the quality of the zinc coatings formed was carried out using a metallographic microscope.

For carrying out polarization measurements, a three-electrode cell was used. The data was recorded using the Hantek DSO 6022be USB oscilloscope. Steel grade 3 was used as a working electrode and as auxiliary electrodes – zinc and platinum. The corrosion resistance of applied zinc coatings was determined by the method of polarization resistance a solution of sodium chloride with a concentration of 50 g/l using as an aggressive medium,

**Results.** The use of sulfate electrolyte allows you to receive homogeneous, smooth and light zinc deposits with metal output at the current level of 94-95% at different current denouement ranges from 1 to 2 A/dm<sup>2</sup>. The choice of this electrolyte is also due to its economy, stability in the process of operation and environmental safety, which makes it easy to use and subjected to disposal before dumping into the general sewer after use.

Comparing the quality of the coatings obtained from the sulfate electrolyte without the addition of organic surfactants and with their use, it can be noted that in the latter case there is a decrease in porosity and improvement of the uniformity of the coating. This can be explained by increasing polarization and increasing the dispersing ability of the solution. Zinc coating, in this case, has a light grey color with a slight shade of light blue.

To determine the optimal concentration of organic surfactants, they were added to the sulfate electrolyte without other additives, fixing the increase in the mass of samples and the quality of sediment in a fixed time. The addition of such additives allowed us to increase the density of current, which contributes to faster formation and growth of zinc layers.

To study the kinetics of the zinc coating deposition process, polarizing measurements were carried out in the sulfate electrolyte with the addition of organic substances of different concentrations. The addition of such substances affects the process of hydrogen secretion, which is reflected in the cathode curves. At the same time, a greater concentration of additives leads to a smoother rise, which indicates that when a certain potential is reached, the reaction of the recovery of organic matter is added to the side process of hydrogen recovery. At a current density of 4 A/dm<sup>2</sup>, the zinc coating output by current from the sulfate electrolyte with the addition of organic additives and without them is almost the same and is approximately 94-95%, which is fully consistent with the course of cathode curves.

To determine the corrosion resistance of zinc coatings obtained, measurements of polarization resistance were made on samples pre-coated with zinc thickness of 20 micrometers. As a corrosive medium, a solution of sodium chloride with a concentration of 50 grams per liter was used. Measurement of polarization resistance on the sample without preliminary galvanizing showed periodic growth and reduction of values, indicating the formation on the surface of the steel sample film corrosion products and its gradual dissolution under the action of chloride ions. For a sample coated with zinc from a sulfate electrolyte with the addition of organic additives, a moderate increase in the value of polarization resistance is observed, which indicates a high corrosion resistance of the coating.

**Conclusion.** After analyzing the quality of the obtained coatings, the release of zinc during the current supply and the rate of formation of layers, it was found that the most optimal option is the use of sulfate electrolyte with the addition of organic matter (surfactants) at a concentration of 4 g/l. This electrolyte shows a high reaction rate at a current density of 4 A/dm<sup>2</sup>, with high metal output per current. The obtained coatings are highly resistant to corrosion, which was confirmed by the method of measuring polarization resistance.



## **ДОДАТОК В –Акт впровадження копія**