

**ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ
ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНК-ЖЕЛЕЗО****Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов, Н.Е. Мокрецов**

Руслан Феликсович Шеханов*, Анатолий Викторович Балмасов, Никита Евгеньевич Мокрецов
Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 10, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: ruslanfelix@yandex.ru*, balmasov@isuct.ru, mokretsovnikita@yandex.ru

Сергей Николаевич Гридчин

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 10, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

В статье обсуждаются кинетические закономерности электроосаждения цинка, железа и сплавов цинк-железо из оксалатно-аммонийных электролитов. Установлено, что при электроосаждении цинка из оксалатно-аммонийного электролита на поляризационных кривых присутствуют площадки предельного тока, имеющие диффузионную природу. Подтверждением диффузионного характера ограничений процесса катодного осаждения цинка служат величины эффективной энергии активации, определенные температурно-кинетическим методом, которые составляют 13-15 кДж/моль. С ростом температуры предельная плотность тока диффузионного процесса возрастает с 1 до 1,5 А/дм², а поляризация уменьшается. Электроосаждение железа из оксалатно-аммонийных электролитов происходит без диффузионных ограничений. Повышение температуры от 25 до 70 °С приводит к смещению потенциала осаждения железа в область более положительных значений. Поляризационные кривые, характеризующие совместное электроосаждение цинка и железа, занимают промежуточное положение между поляризационными кривыми для индивидуальных металлов. Уменьшение концентрации цинка в оксалатно-аммонийном электролите приводит к незначительному снижению катодной поляризации при осаждении сплавов. Результаты, полученные методом циклической вольтамперометрии, свидетельствуют о том, что покрытия, осажденные за время катодной поляризации, достаточно легко растворяются во время анодного полуцикла. На анодных ветвях кривых наблюдаются два максимума тока, высота которых снижается при уменьшении содержания ионов цинка в растворе. В случае электролита, содержащего максимальное количество железа, анодный пик в области потенциалов от -950 до -900 мВ отсутствует. Это связано с тем, что по мере увеличения концентрации ионов железа в растворе возрастает его содержание в покрытии, вследствие чего усиливается склонность сплава к пассивации. Установлено, что при увеличении концентрации сульфата железа в электролите с 10 до 20 г/л его содержание в покрытии возрастает от 1,2 до 9,7 ат.%. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения оксалатно-аммонийных электролитов для электроосаждения сплавов цинк-железо. Легирование цинка железом облегчает пассивацию покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение сплавов, оксалатно-аммонийные электролиты, сплавы цинк-железо, поляризационные кривые, циклические вольтамперные кривые

Для цитирования:

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Мокрецов Н.Е. Оксалатно-аммонийные электролиты для электроосаждения сплавов цинк-железо. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 72–77

For citation:

Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Mokretsov N.E. Ammonium oxalate electrolytes for electrodeposition of zinc-iron alloys. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 72–77

AMMONIUM OXALATE ELECTROLYTES FOR ELECTRODEPOSITION OF ZINC-IRON ALLOYS

R.F. Shekhanov, S.N. Gridchin, A.V. Balmasov, N.E. Mokretsov

Ruslan F. Shekhanov*, Anatoliy V. Balmasov, Nikita E. Mokretsov

Department of Technologies of Electrochemical Productions, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ruslanfelix@yandex.ru*, balmasov@isuct.ru, mokretsovnikita@yandex.ru

Sergei N. Gridchin

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

The article discusses the kinetic regularities of the electrodeposition of zinc, iron, and zinc-iron alloys from oxalate-ammonium electrolytes. It is established that during the electrodeposition of zinc from an oxalate-ammonium electrolyte, there are areas of the limiting current having a diffusive nature on the polarization curves. The diffusion character of the limitations of the zinc cathode deposition process is confirmed by the values of the effective activation energy determined by the temperature-kinetic method, which are 13-15 kJ/mol. With increasing temperature, the limiting current density of the diffusion process increases from 1 to 1.5 A/dm², and the polarization decreases. Electrodeposition of iron from oxalate-ammonium electrolytes occurs without diffusion restrictions. An increase in temperature from 25 to 70 °C leads to a shift in the iron deposition potential to the region of more positive values. The polarization curves that characterize the joint electrodeposition of zinc and iron occupy an intermediate position between the polarization curves for individual metals. A decrease in the concentration of zinc in the oxalate-ammonium electrolyte leads to a slight decrease in the cathodic polarization during the deposition of alloys. The results obtained by cyclic voltammetry indicate that the coatings deposited during the cathodic polarization are quite easily dissolved during the anode half-cycle. On the anode branches of the curves, two current maxima are observed, the height of which decreases with a decrease in the content of zinc ions in the solution. In the case of an electrolyte containing the maximum amount of iron, there is no anode peak in the potential range from -950 to -900 mV. This is due to the fact that as the concentration of iron ions in the solution increases, its content in the coating increases, which increases the tendency of the alloy to passivation. It was found that with an increase in the concentration of iron sulfate in the electrolyte from 10 to 20 g/l, its content in the coating increases from 1.2 to 9.7 at.%. The results obtained indicate the possibility of using oxalate-ammonium electrolytes for electrodeposition of zinc-iron alloys. Alloying zinc with iron facilitates the passivation of coatings.

Key words: alloys electrodeposition, oxalate-ammonium electrolytes, zinc-iron alloys, polarization curves, cyclic current-voltage curves

Цинковые покрытия нашли широкое применение в аэрокосмической, автомобильной и электротехнической отраслях промышленности благодаря своей высокой коррозионной стойкости и механическим свойствам [1-3]. При этом покрытия цинковыми сплавами, такими как цинк-никель, цинк-кобальт и цинк-железо, обеспечивают более надежную защиту стальных деталей от коррозии по сравнению с чистым цинком [4-6]. Изделия с покрытиями сплавами цинк-железо отличаются высокой стойкостью к коррозии, легко подвергаются сварке и изгибу. Совместное осаждение цинка и железа демонстрирует аномальное поведение как из кислых, так и щелочных электролитов [7-9].

Установлено, что присутствие ионов цинка в электролите приводит к торможению процесса осаждения железа, в то время как ионы Fe²⁺ облегчают осаждение цинка. Катодное осаждение гидроксида менее благородного металла может предотвратить осаждение более благородного металла [10]. Сплав Zn-Ni осаждается при умеренном перенапряжении; это связано с тем, что осаждение никеля сильно ингибируется присутствием Zn²⁺, в то время как осаждение цинка ускоряется присутствием Ni²⁺ [11].

При низких плотностях тока осаждение железа лимитируется процессом переноса заряда. Осаждение цинка при высоких плотностях тока находится преимущественно под диффузионным контролем [12].

Ранее нами была продемонстрирована эффективность применения комплексных соединений для стабилизации электролитов при электроосаждении защитных покрытий сплавами цинк-кобальт [13-15], цинк-никель [15-18], олово-никель [15, 19-21] и олово-кобальт [15].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы электролитов готовили из реактивов марки "ч.д.а.". Корректировку кислотности раствора осуществляли добавлением 25% водного раствора аммиака или 50% раствора серной кислоты. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix (Китай) на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из стали 08кп. Процесс осаждения проводили при температуре 25-70 °С и катодной плотности тока $1-5 \cdot 10^{-2}$ А/м². Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом соответственно согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые снимали с использованием потенциостата Р-30J при температурах 25-70 °С. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований были получены поляризационные зависимости для процессов осаждения цинка, железа и их сплавов из оксалатно-аммонийных электролитов в температурном диапазоне 25...70 °С (рис. 1-3). Составы электролитов и режимы осаждения цинк-железных покрытий и их компонентов приведены в таблице.

Таблица

Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения цинк-железных покрытий и их компонентов
Table. Compositions of electrolytes (g/l) and deposition modes of zinc-iron coatings and their components

Компонент, г/л	1	2	3	4	5
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	80	80	80	80	80
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	20	15	10	30	0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	10	15	20	0	30
Температура, °С	25-70	25-70	25-70	25-70	25-70
Катодная плотность тока, А/дм ²	1-5	1-5	1-5	1-5	1-5

При электроосаждении цинка из оксалатно-аммонийного электролита на поляризационных кривых наблюдались площадки предельного тока,

имеющего диффузионную природу. Подтверждением диффузионного характера ограничений процесса катодного осаждения цинка служат величины эффективной энергии активации, определенные температурно-кинетическим методом, которые составляют 13-15 кДж/моль. С увеличением температуры предельная плотность тока диффузионного процесса увеличивалась с 1 до 1,5 А/дм², а поляризация при осаждении цинка уменьшалась (рис. 1).

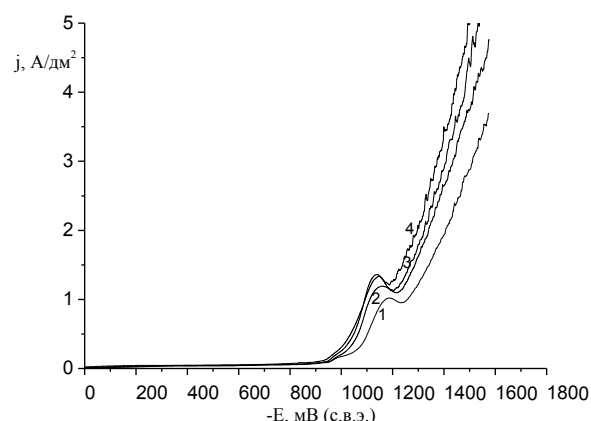


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные при электроосаждении цинка из электролита (г/л): (NH₄)₂C₂O₄·H₂O – 80, ZnSO₄·7H₂O – 30; при температурах, °С: 1-25, 2-40, 3-55, 4-70
Fig. 1. Polarization curves obtained at electrodeposition of zinc from an electrolyte (g/l): (NH₄)₂C₂O₄·H₂O – 80, ZnSO₄·7H₂O – 30; at temperatures, °С: 1-25, 2-40, 3-55, 4-70

В отличие от катодного осаждения цинка, электроосаждение железа из оксалатно-аммонийных электролитов происходит без диффузионных ограничений (рис. 2). Повышение температуры от 25 до 70 °С приводит к смещению потенциала осаждения железа в область более положительных значений. Однако даже при повышенной температуре отклонение потенциала от стационарного бестока значения при осаждении железа из исследованного электролита имеет высокие значения – от -950 до -1000 мВ при плотности тока 1 А/дм².

Поляризационные кривые, характеризующие совместное электроосаждение цинка и железа, занимают промежуточное положение между поляризационными кривыми для индивидуальных металлов (рис. 3). На поляризационных кривых для сплавов цинк-железо отсутствуют площадки предельного тока. Электроосаждение железа начинается при потенциале -850 – -900 мВ, а затем потенциал начала осаждения цинка составляет -950 мВ. Поляризация при осаждении уменьшается с ростом температуры, при этом происходит смещение потенциалов осаждения железа, цинка и их сплавов в область более положительных значений.

Уменьшение концентрации цинка в оксалатно-аммонийном электролите приводит к незначительному снижению катодной поляризации при осаждении сплавов.

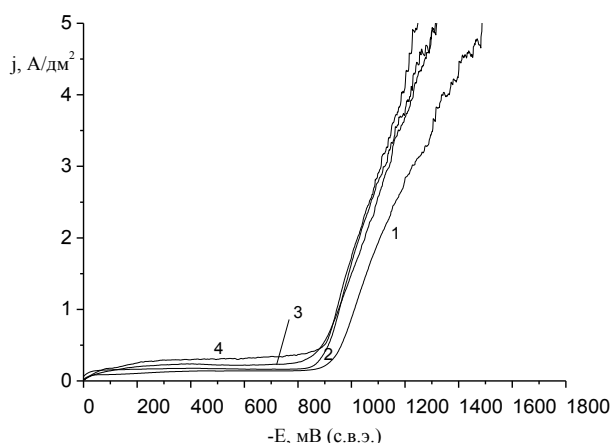


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные при электроосаждении железа из электролита (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$; при температурах, °C: 1-25, 2-40, 3-55, 4-70

Fig. 2. Polarization curves obtained at electrodeposition of iron from an electrolyte (g/l): $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$; at temperatures, °C: 1-25, 2-40, 3-55, 4-70

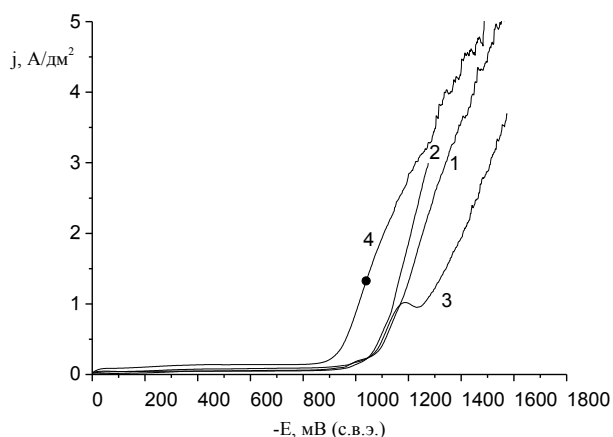


Рис. 3. Поляризационные кривые, полученные при электроосаждении сплавов Zn-Fe и их компонентов при температуре 25 °C из электролитов (г/л): 1 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$; 2 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$; 3 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$; 4 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$

Fig. 3. Polarization curves obtained at electrodeposition of Zn-Fe alloys and their components at a temperature of 25 °C from electrolytes (g/l): 1 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$; 2 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$; 3 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$; 4 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$

Fig. 3. Polarization curves obtained at electrodeposition of Zn-Fe alloys and their components at a temperature of 25 °C from electrolytes (g/l): 1 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$; 2 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$; 3 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$; 4 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$

Результаты, полученные методом циклической вольтамперометрии, свидетельствуют о том, что в исследованных электролитах покрытия, осажденные за время катодной поляризации, достаточно легко растворяются во время анодного полуцикла (рис. 4).

На анодных ветвях кривых, полученных в электролитах 1 и 2, наблюдаются два максимума тока, высота которых снижается при уменьшении

содержания ионов цинка в растворе. В случае электролита 3, содержащего максимальное количество железа, анодный пик в области потенциалов от -950 до -900 мВ отсутствует. Это связано с тем, что по мере увеличения концентрации ионов железа в растворе возрастает его содержание в покрытии, вследствие чего усиливается склонность сплава к пассивации. Это подтверждается результатами элементного анализа покрытий методом EDX. Установлено, что содержание цинка и железа в покрытии, осажденном из электролита 1, составляет 98,8 и 1,2 ат.% соответственно, в случае электролита 2 – 95,8 и 4,2 ат.%, для электролита 3 – 90,3 и 9,7 ат.%.

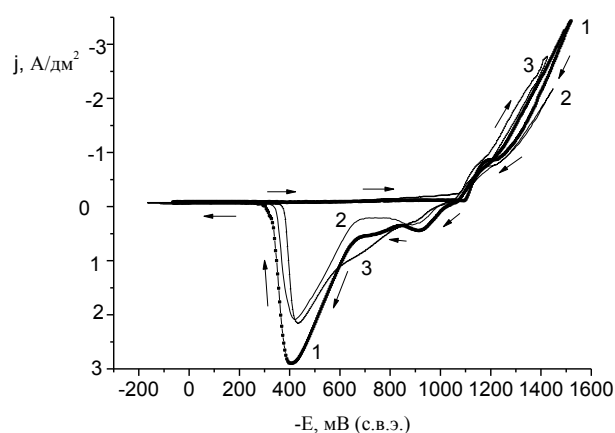


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые, полученные в электролитах (г/л): 1 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$; 2 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 15$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 15$; 3 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$ при температуре 25 °C. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с

Fig. 4. Cyclic voltage curves obtained in electrolytes (g/l): $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$; 2 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 15$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 15$; 3 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 80$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 10$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$ at a temperature of 25 °C. Potential scanning speed is 5 mV/s

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения оксалатно-аммонийных электролитов для электроосаждения сплавов цинк-железо. Легирование цинка железом облегчает пассивацию покрытий.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

The work was carried out at the Research Institute of Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes of ISUCT, within the framework of the State Assignment for research work (Topic No. FZZW-2020-0010). The study was carried out using the resources of

the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brassard J.D., Sarkar D.K., Perron J., Audibert-Hayet A., Melot D.** Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 447. P. 240. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.11.076.
2. **Li Q., Lu H., Cui J., An M., Li D.** Electrodeposition of nanocrystalline zinc on steel for enhanced resistance to corrosive wear. *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 304. P. 567. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.056.
3. **Praveen B.M., Venkatesha T.V.** Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. N 8. P. 2418. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.09.047.
4. **Rajagopalan S.R.** Electrodeposition of Ni–Zn alloys. *Met. Finish.* 1972. V. 70. N 12. P. 52.
5. **Pushpavanam M., Natarajan S.R., Balakrishnan K., Sharma L.R.** Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *J. Appl. Electrochem.* 1991. V. 21. N 7. P. 642. DOI: 10.1007/BF01024854.
6. **Окулов В.В.** Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.
7. **Lan C.J., Liu W.Y., Ke S.T., Chin T.S.** Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn–Fe alloys. *Surf Coat Technol.* 2006. V. 201. N 6. P. 3103. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.027.
8. **Hegde A.C., Venkatakrishna K., Eliaz N.** Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surf Coat Technol.* 2010. V. 205. N 7. P. 2031. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.102.
9. **Eliaz N., Venkatakrishna K., Hegde A.C.** Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys. *Surf Coat Technol.* 2010. V. 205. N 7. P. 1969. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.077.
10. **Nakano H., Arakawa S., Yuya Takada Y., Oue S., Kobayashi S.** Electrodeposition Behavior of a Zn–Ni alloy in an alkaline zincate solution. *Mater. Transact.* 2012. V. 53. N 11. P. 1946. DOI: 10.2320/matertrans.M2012241.
11. **Abou-Krishna M.M.** Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 4. P. 1035. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.161.
12. **Канасабapati М., Джайакришнан С.** Фазовая структура и морфология электроосажденных слоев сплавов цинк–железо. *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 1. С. 30–37. DOI: 10.1134/S1023193511010113.
13. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** Электроосаждение сплавов цинк–кобальт из оксалатных электролитов. *Физикохимия пов-ти и защита матер.* 2017. Т. 53. № 3. С. 316. DOI: 10.7868/S0044185617030238.
14. **Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф.** Образование и катодное восстановление комплексов таурина с цинком и кобальтом(II). *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 9. С. 1162. DOI: 10.1134/S0044461819090093.

REFERENCES

1. **Brassard J.D., Sarkar D.K., Perron J., Audibert-Hayet A., Melot D.** Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 447. P. 240. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.11.076.
2. **Li Q., Lu H., Cui J., An M., Li D.** Electrodeposition of nanocrystalline zinc on steel for enhanced resistance to corrosive wear. *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 304. P. 567. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.056.
3. **Praveen B.M., Venkatesha T.V.** Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. N 8. P. 2418. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.09.047.
4. **Rajagopalan S.R.** Electrodeposition of Ni–Zn alloys. *Met. Finish.* 1972. V. 70. N 12. P. 52.
5. **Pushpavanam M., Natarajan S.R., Balakrishnan K., Sharma L.R.** Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *J. Appl. Electrochem.* 1991. V. 21. N 7. P. 642. DOI: 10.1007/BF01024854.
6. **Okulov V.V.** Zinc Plating. Equipment and Technology. M.: Globus. 2008. 252 p. (in Russian).
7. **Lan C.J., Liu W.Y., Ke S.T., Chin T.S.** Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn–Fe alloys. *Surf Coat Technol.* 2006. V. 201. N 6. P. 3103. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.027.
8. **Hegde A.C., Venkatakrishna K., Eliaz N.** Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surf Coat Technol.* 2010. V. 205. N 7. P. 2031. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.102.
9. **Eliaz N., Venkatakrishna K., Hegde A.C.** Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys. *Surf Coat Technol.* 2010. V. 205. N 7. P. 1969. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.077.
10. **Nakano H., Arakawa S., Yuya Takada Y., Oue S., Kobayashi S.** Electrodeposition Behavior of a Zn–Ni alloy in an alkaline zincate solution. *Mater. Transact.* 2012. V. 53. N 11. P. 1946. DOI: 10.2320/matertrans.M2012241.
11. **Abou-Krishna M.M.** Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 4. P. 1035. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.161.
12. **Kanagasabapathy M., Jayakrishnan S.** Phase structure and morphology of zinc-iron alloy electrodeposits. *Russ J Electrochem.* 2011. V. 47. N 1. P. 26. DOI: 10.1134/S1023193511010113.
13. **Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.** Electroplating of zinc–cobalt alloys from oxalate electrolytes. *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2017. V. 53. N 3. P. 483. DOI: 10.1134/s2070205117030224.
14. **Gridchin S.N., Shekhanov R.F.** Formation and cathodic reduction of taurine complexes with zinc and cobalt(II). *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 9. P. 1244. DOI: 10.1134/S107042721909009X.

15. Камышева К.А., Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Гальваническое осаждение сплавов цинка и олова с никелем и кобальтом из оксалатно-аммонийных электролитов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 7. С. 1272. DOI: 10.1007/s11172-020-2897-1.
16. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение сплавов цинк–никель из оксалатно-аммонийных электролитов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 4. С. 408. DOI: 10.7868/S0424857018040035.
17. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение и физико-химические свойства покрытий сплавами цинк–никель из оксалатно-аммонийных электролитов. *Электрон. обраб. материалов*. 2020. Т. 56. № 2. С. 9. DOI: 10.5281/zenodo.374782.
18. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Балмасов А.В. Образование и катодное восстановление комплексов таурина с цинком и никелем(II). *Физикохимия пов-ти и защита матер.* 2020. Т. 56. № 2. С. 186. DOI: 10.31857/S0044185620020072.
19. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение сплавов олово–никель из оксалатно-сульфатного и фторид-хлоридного электролитов. *Электрон. обраб. материалов*. 2016. Т. 52. № 2. С. 27. DOI: 10.3103/S1068375516020125.
20. Шеханов Р.Ф., Кузьмин С.М., Балмасов А.В., Гридчин С.Н. Влияние ПАВ на электроосаждение сплава Sn–Ni из оксалатных растворов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1442. DOI: 10.7868/S0424857017110056.
21. Шеханов Р.Ф. Защитная способность олово-никелевых покрытий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 75–81. DOI: 10.6060/tcct.20176010.5605.
15. Kamysheva K.A., Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Electroplating of zinc and tin alloys with nickel and cobalt from ammonium oxalate electrolytes. *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* 2020. V. 69. N 7. P. 1272 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-020-2897-1.
16. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Electrodeposition of zinc–nickel alloys from ammonium oxalate electrolytes. *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. N 4. P. 355. DOI: 10.1134/s1023193518040079.
17. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Electroplating and physicochemical properties of zinc–nickel alloy coatings from ammonium Oxalate Electrolytes. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2020. V. 56. N 4. P. 427. DOI: 10.3103/S1068375520040146.
18. Gridchin S.N., Shekhanov R.F., Balmasov A.V. Formation and cathodic reduction of taurine complexes with zinc and nickel(II). *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. N 2. P. 363–368. DOI: 10.1134/s2070205120020070.
19. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Electrodeposition of tin–nickel alloys from oxalate–sulfate and fluoride–chloride electrolytes. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. V. 52. N 2. P. 152. DOI: 10.3103/S1068375516020125.
20. Shekhanov R.F., Kuz'min S.M., Balmasov A.V., Gridchin S.N. Effect of surfactants on electrodeposition of the Sn–Ni alloy from oxalate solutions. *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. N 11. P. 1274. DOI: 10.1134/S1023193517110131.
21. Shekhanov R.F. Protective ability of tin-nickel coatings. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2017. V. 60. N 10. P. 75–81. DOI: 10.6060/tcct.20176010.5605.

Поступила в редакцию 16.04.2021

Принята к опубликованию 24.08.2021

Received 16.04.2021

Accepted 24.08.2021