

ОБРАЗОВАНИЕ И КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТАУРИНА С ЦИНКОМ И КОБАЛЬТОМ(II)

© С. Н. Гридчин, Р. Ф. Шеханов

Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметьевский пр., д. 7
E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2018 г.

После доработки 3 июля 2019 г.

Принята к публикации 3 июля 2019 г.

Определены константы устойчивости комплексов цинка и кобальта(II) с таурином при 25°C и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5 (KNO₃). Рассчитаны величины термодинамических констант устойчивости. Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинк–кобальт на сталь 08кп из электролитов с добавкой таурина и физико-химические свойства покрытий. Показано влияние соотношения компонентов сплава на химический состав и микроструктуру покрытий. Наиболее однородной и мелкокристаллической структурой обладают покрытия цинк-кобальтовыми сплавами, полученные при катодной плотности тока 1 А·дм⁻² из электролита с концентрацией цинка, превышающей в 2 раза концентрацию кобальта. При указанных концентрационных условиях были получены покрытия цинк-кобальтовыми сплавами с содержанием кобальта 15.1 ат% Со. Показаны кинетические закономерности осаждения цинк-кобальтовых сплавов при температурах 25 и 50°C. Установлена взаимосвязь химического состава, микроструктуры и скорости коррозии полученных цинк-кобальтовых покрытий.

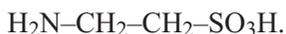
Ключевые слова: константы устойчивости; ионная сила; электролитические сплавы цинк–кобальт; поляризационные исследования; коррозионная устойчивость; химический состав сплава; микроструктура покрытий

DOI: 10.1134/S0044461819090093

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком, кадмием, оловом. Введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа (железо, кобальт, никель) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия. Соответствующие бинарные сплавы обеспечивают лучшую защиту конструкционных металлов от коррозии по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами [1, 2]. В то же время, несмотря на постоянно совершенствующиеся технологии нанесения подобных сплавов, эта проблема остается одной из

наиболее сложных и трудоемких в гальванотехнике. Используемые составы электролитов имеют ряд существенных недостатков. Получаемые покрытия часто характеризуются недостаточной для обеспечения необходимых защитных свойств толщиной покрытия, низкой адгезией к основному металлу, высокими внутренними напряжениями. Поэтому в мире ведутся активные исследования, направленные на разработку новых эффективных электролитов для получения гальванических сплавов, выявление оптимальных режимов электроосаждения и создание адекватных физико-химических моделей, описывающих усло-

вия совместного восстановления ионов осаждаемых металлов [3, 4]. Перспективным направлением при разработке новых составов растворов для электроосаждения d-металлов и их сплавов является использование соединений, образующих растворимые комплексы с ионами осаждаемых металлов, поскольку электролиты на основе комплексных соединений позволяют получить мелкокристаллические, равномерные по толщине покрытия, обладающие высокой коррозионной стойкостью [5–20]. Одним из наиболее эффективных лигандов является таурин (2-аминоэтансульфоновая кислота, HL) [21, 22]:



Ранее [23] были исследованы протолитические равновесия в водных растворах этого соединения и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций. Целью настоящей работы является исследование реакций комплексообразования указанной аминокислоты с ионами цинка и кобальта(II) и процессов осаждения гальванического сплава цинк–кобальт.

Экспериментальная часть

Константы устойчивости комплексов таурина с ионами цинка и кобальта(II) были определены методом потенциометрического титрования при 25°C и значениях ионной силы 0,5, 1,0 и 1,5 (KNO₃) в соответствии с методикой [24–26]. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуля-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ±0,1 мВ. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия, содержащими «фоновый» электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Точный объем раствора таурина с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация лиганда варьировалась от 1,0·10⁻² до 9,9·10⁻² моль·л⁻¹ при начальной концентрации ионов металла 7,2·10⁻³–1,8·10⁻² моль·л⁻¹. Температуру потенциометрической ячейки поддерживали с точностью ±0,05. Перед регистрацией каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO₃ и KOH,

содержащим нитрат калия, для создания необходимой ионной силы.

Анализ структуры покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии на приборе SOLVER 47 PRO (режим полуконтактный). Структуру и состав сплавов изучали с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа с интегрированной системой энергодисперсионного спектрального анализа (EDS) PHENOM PRO X и с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix на предварительно подготовленные (обезжиренные и активированные) образцы из стали 08кп. Процесс осаждения проводили при температуре 25°C и катодной плотности тока 1 А·дм⁻². Толщина покрытий составила 9 мкм. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые регистрировали с использованием потенциостата Р-30J при температуре 25°C со скоростью развертки потенциала 5 мВ·с⁻¹. Коррозионные испытания полученных образцов проводили в 3%-ном растворе NaCl при температуре 25°C. Анодные кривые растворения сплавов Zn–Co и катодную кривую восстановления водорода на стали 08кп получали со скоростью развертки потенциала 1 мВ·с⁻¹.

Методом Розенфельда [27] были получены коррозионные диаграммы для сплавов цинк–кобальт, полученных из оксалатных электролитов. Метод Розенфельда включает построение катодной поляризационной кривой, на которую наносится потенциал системы основа–металлическое покрытие, и по нему определяется ток коррозионного элемента.

Обсуждение результатов

Расчет констант устойчивости комплексов таурина с ионами цинка и кобальта(II) выполнен по программе PHMETR [28], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений $\lg K$:

$$F = \sum (\lg[\text{H}^+]_{j, \text{эксп}} - \lg[\text{H}^+]_{j, \text{расч}})^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где $\lg[\text{H}^+]_{j, \text{эксп}}$, $\lg[\text{H}^+]_{j, \text{расч}}$ — логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях $\lg K$.

Для минимизации критериальной функции использован модифицированный алгоритм Хука–Дживса [29]. Расчет равновесных концентраций осуществлялся методом Бринкли [30]. При обработке

кривых титрования наряду с процессами комплекссообразования учитывались также реакции кислотно-основного взаимодействия. Константы диссоциации исследуемой аминокислоты были определены ранее [31]. Константы гидролиза ионов металлов взяты из работы [32]. Найденные величины констант устойчивости комплексов цинка и кобальта(II) с таурином при 25°C и значениях ионной силы $I = 0.5, 1.0$ и 1.5 (KNO_3) приведены в табл. 1.

Для определения термодинамических констант устойчивости комплексов цинка и кобальта(II) использовано уравнение с одним индивидуальным параметром [33]:

$$\lg K - A\Delta z^2 \sqrt{I} / (1 + 1.6\sqrt{I}) = \lg K^\circ + bI, \quad (2)$$

где $\lg K$ и $\lg K^\circ$ — соответственно логарифмы концентрационной и термодинамической констант устойчивости; Δz^2 — разность квадратов зарядов ионов; A — постоянная Дебая–Хюккеля; I — ионная сила раствора; b — эмпирическая константа, характеризующая изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов.

Значения $\lg K^\circ$, полученные экстраполяцией соответствующих концентрационных величин на нулевую ионную силу, приведены в табл. 1.

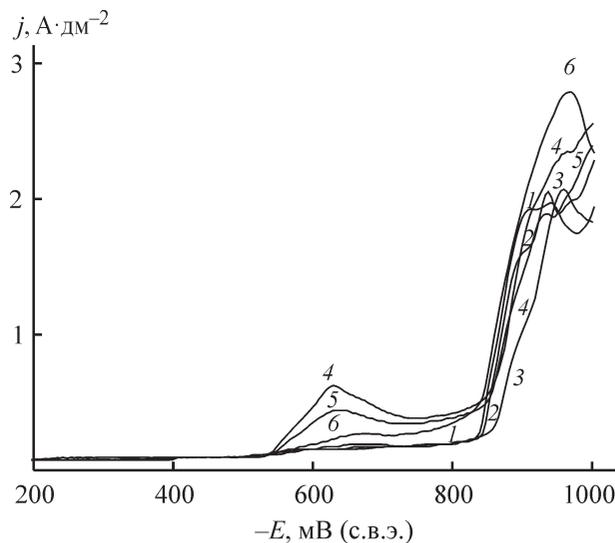


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые, полученные из тауриновых электролитов.

Электролит: 1 — № 1, 2 — № 2, 3 — № 3 при температуре электролитов $T = 25^\circ\text{C}$; 4 — № 1, 5 — № 2, 6 — № 3 при температуре электролитов $T = 50^\circ\text{C}$.

При исследовании процессов электроосаждения сплавов цинк–кобальт использовали электролиты, составы которых приведены в табл. 2.

Таблица 1

Десятичные логарифмы констант устойчивости комплексов цинка и кобальта(II) с таурином при 25°C

| Процесс | $I = 0.0$ | $I = 0.5$ | $I = 1.0$ | $I = 1.5$ |
|-----------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Zn}^{2+} + \text{L}^- = \text{ZnL}^+$ | 3.05 ± 0.10 | 2.47 ± 0.10 | 2.45 ± 0.09 | 2.49 ± 0.11 |
| $\text{ZnL}^+ + \text{L}^- = \text{ZnL}_2$ | 2.51 ± 0.11 | 2.26 ± 0.11 | 2.33 ± 0.10 | 2.37 ± 0.12 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{L}^- = \text{ZnL}_2$ | 5.56 ± 0.05 | 4.73 ± 0.05 | 4.78 ± 0.05 | 4.86 ± 0.05 |
| $\text{Co}^{2+} + \text{L}^- = \text{CoL}^+$ | 2.86 ± 0.12 | 2.32 ± 0.12 | 2.36 ± 0.08 | 2.43 ± 0.09 |
| $\text{CoL}^+ + \text{L}^- = \text{CoL}_2$ | 2.20 ± 0.14 | 1.93 ± 0.14 | 1.95 ± 0.11 | 1.99 ± 0.10 |
| $\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- = \text{CoL}_2$ | 5.06 ± 0.08 | 4.25 ± 0.08 | 4.31 ± 0.07 | 4.42 ± 0.05 |

Таблица 2

Составы электролитов для осаждения сплавов цинк–кобальт

| Состав | Содержание, моль·л ⁻¹ | | |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------|------|------|
| | № 1 | № 2 | № 3 |
| Таурин, $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| Сульфат кобальта, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.10 | 0.08 | 0.05 |
| Сульфат цинка, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.05 | 0.08 | 0.10 |
| Хлорид калия, KCl | 1.68 | 1.68 | 1.68 |
| pH | 4.68 | 4.61 | 4.62 |

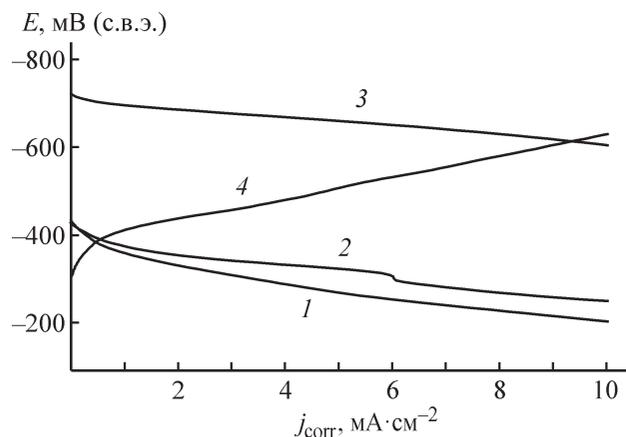


Рис. 2. Коррозионные диаграммы образцов цинк-кобальтовых сплавов.

Раствор 3% NaCl, $T = 25^\circ\text{C}$.

1–3 — анодные кривые сплавов, осажденных из соответствующих электролитов, при температуре 50°C ; 4 — катодная кривая на стальном электроде.

Поляризационные кривые, полученные в электролитах с различным содержанием ионов металлов, представлены на рис. 1. На поляризационных кривых 1 и 2 видны предельные токи в процессе осаждения сплавов Zn–Co. На поляризационных кривых, полученных из электролитов при 50°C , присутствуют максимумы, растущие с увеличением концентрации кобальта, в интервале потенциалов 600–650 мВ. Это, вероятно, связано с облегчением выделения кобальта из указанных электролитов при повышенной температуре. Поляризация и поляризуемость в электролите № 3, т. е. при двойном превышении концентрации цинка над концентрацией кобальта в электролите (табл. 2), заметно выше, чем в электролите № 1, как при 25°C , так и при 50°C , что способствует получению более однородной мелкокристаллической структуры покрытий Zn–Co сплавами. Практически 100%-ный катодный выход по току способствует высокой скорости осаждения покрытий и, следовательно, большей эффективности по производительности гальванических процессов.

С увеличением содержания кобальта в покрытии потенциал осаждения сплава цинк–кобальт смещается в область более положительных значений. Это приводит к уменьшению ЭДС коррозионного элемента и снижению коррозионного тока (рис. 2).

Установлено, что при содержании кобальта 15.1 ат% в сплаве цинк–кобальт в тауриновом электролите скорость коррозии сплава цинк–кобальт составляет $9.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (табл. 3) и принимает максимальное значение среди рассмотренных цинк-ко-

Таблица 3

Токи коррозии стальных образцов, покрытых сплавами Zn–Co из электролитов № 1–3

| Образец с покрытием, полученным из электролита | Плотность тока коррозии, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| № 1 | 0.5 |
| № 2 | 0.7 |
| № 3 | 9.5 |

бальтовых сплавов. При содержании в сплаве кобальта 46.1 ат% скорость коррозии образца минимальна и составляет $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. При равных концентрациях цинка и кобальта в электролите цинк-кобальтовый сплав содержит 33.2 ат% Co, скорость коррозии образца составляет $0.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Полученные результаты показывают, что меньшая скорость коррозии наблюдается у образцов цинк-кобальтовых покрытий, полученных из электролитов № 1 и 2.

С помощью атомно-силовой микроскопии исследована микроструктура покрытий Zn–Co. Результаты исследований структуры покрытий и расчетов параметров зерен кристаллов цинк-кобальтовых сплавов приведены в табл. 4, 5.

Анализируя структуру покрытий, полученных при катодной плотности тока $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (рис. 3), и результаты кристаллографических расчетов (табл. 5) можно сделать вывод, что покрытие цинк-кобальтовым сплавом, полученное из электролита № 3, обладает наиболее однородной и мелкокристаллической структурой. Как и следовало ожидать, содержание кобальта в сплаве увеличивается с ростом концентрации его ионов в растворе. Однако при меньших концентрациях кобальта структура сплавов становится более равномерной и мелкокристаллической (рис. 4, электролит № 3).

Таблица 4

Химический состав электролитических цинк-кобальтовых сплавов

| Электролит | Содержание, ат% | |
|------------|-----------------|----------------|
| | Co | Zn |
| № 1 | 46.1 ± 0.4 | 53.0 ± 0.4 |
| № 2 | 33.2 ± 0.4 | 66.8 ± 0.4 |
| № 3 | 15.1 ± 0.4 | 84.9 ± 0.4 |

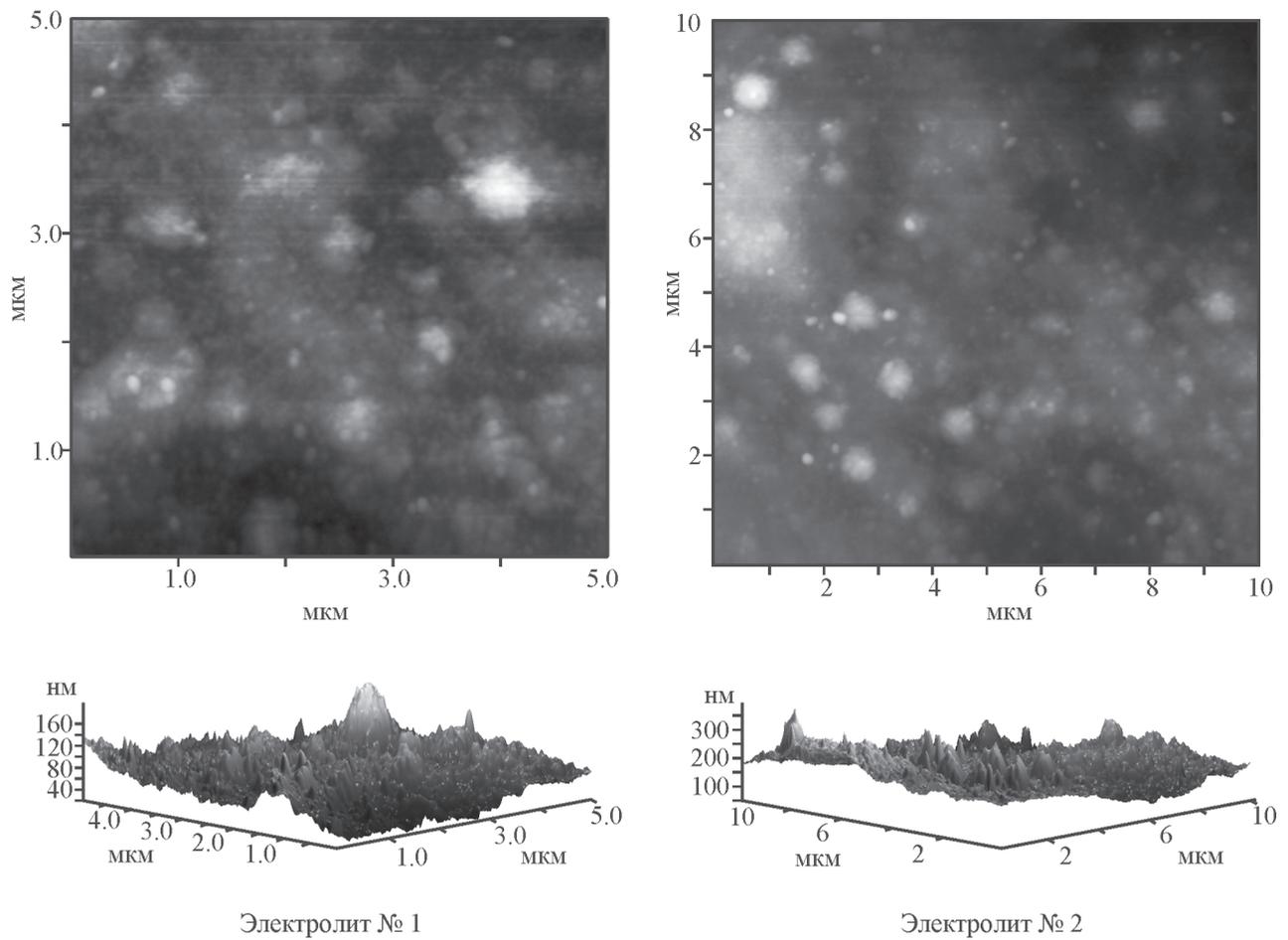


Рис. 3. Микроструктура Zn–Co покрытий.
Катодная плотность тока $1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, температура 25°C .

Покрытие сплавом Zn–Co, полученное из электролита № 1, обладает неоднородной структурой, присутствуют в покрытии кристаллы как диаметром

$1\text{--}2.5 \text{ мкм}$ правильной округлой формы, так и меньшего диаметра. Содержание кобальта в сплавах, полученных из электролита № 1, составляет $46.06 \text{ ат}\%$,

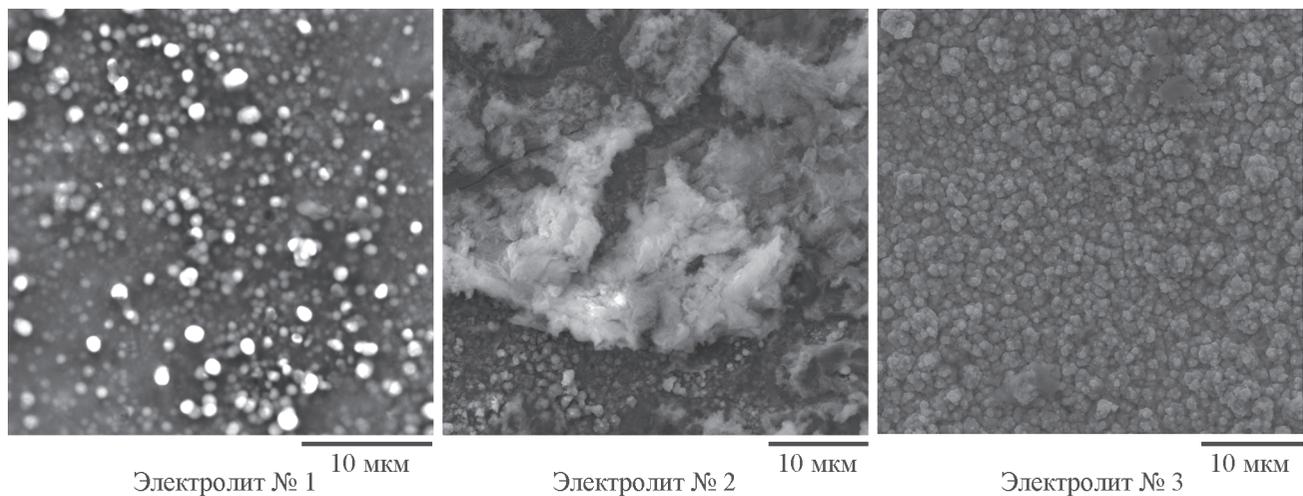


Рис. 4. Микрофотографии сплавов Zn–Co, полученных из электролитов № 1–3.
Катодная плотность тока $1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, температура 25°C .

Таблица 5
Параметры зерен кристаллов цинк-кобальтовых сплавов

| Электролит | Площадь S , мкм ² | Максимальный размер по высоте Max Z , мкм | Средний размер по высоте $Z_{\text{ср}}$, мкм | Периметр P , мкм | Диаметр D , мкм | Длина l , мкм | Ширина b , мкм |
|------------|--------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| № 1 | 0.412 | 0.173 | 0.996 | 4.686 | 0.725 | 1.333 | 0.314 |
| № 2 | 0.235 | 1.536 | 1.483 | 1.882 | 0.588 | 1.176 | 0.235 |
| № 3 | 0.149 | 0.418 | 0.378 | 1.725 | 0.431 | 0.667 | 0.235 |

из электролита № 2 — 33.23 ат%, из электролита № 3 — 15.08 ат%, остальное — цинк.

Несмотря на значительное снижение скорости коррозии с первого и второго электролитов, наиболее приемлемыми будут считаться цинковые сплавы, сохраняющие анодный характер защиты стали, т. е. сплавы, полученные из электролитов № 3 или 2.

Выводы

1. Потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов цинка и кобальта(II) с таурином при 25°C и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5 (KNO₃). Рассчитаны величины термодинамических констант устойчивости.

2. Поляризационные исследования показали, что с увеличением содержания кобальта в покрытии его потенциал смещается в область более положительных значений. Это приводит к уменьшению ЭДС коррозионного элемента и снижению коррозионного тока.

3. Низкая скорость коррозии наблюдается у образцов цинк-кобальтовых покрытий, полученных из электролитов с равной концентрацией цинка и кобальта, а также у образцов цинк-кобальтовых сплавов с высоким содержанием кобальта (46.1 ат% Co). Однако высоколегированные кобальтом цинковые сплавы характеризуются более положительным потенциалом, чем потенциал стали, что приведет к потере анодного характера защиты стали цинковыми сплавами. В связи с этим наиболее перспективными, на наш взгляд, являются сплавы Zn–Co с содержанием кобальта от 15 до 33%.

4. С увеличением концентрации ионов кобальта в растворе растет его содержание в покрытии, однако при относительно меньшей концентрации кобальта, а также при одинаковой концентрации цинка и кобальта в электролите формируются более мелкокристаллические однородные по структуре покры-

тия. Наиболее однородной и мелкокристаллической структурой обладает покрытие цинк-кобальтовым сплавом, полученное из электролита с концентрацией цинка, превышающей в 2 раза концентрацию кобальта.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (базовая часть), проект 4.7104.2017/8.9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Гриджин Сергей Николаевич, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8612-7704>

Шеханов Руслан Феликсович, к.т.н., заведующий кафедрой технологии электрохимических производств Ивановского государственного химико-технологического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2317-5327>

Список литературы

- [1] *Окулов В. В.* Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. С. 104.
- [2] *Bajat J. B., Stevanovic S. I., Jokic B. M.* Microstructure and corrosion behaviour of Zn–Co alloys deposited from three different plating baths // J. Serb. Chem. Soc. 2011. V. 76. N 11. P. 1537–1550. DOI: 10.2298/JSC110331137B
- [3] *Schlesinger M., Paunovic M.* Modern electroplating. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010. P. 285–308.

- [4] *Винокуров Е. Г., Бондарь В. В.* Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов. М.: ВИНТИ РАН, 2009. С. 88–136.
- [5] *Винокуров Е. Г.* Прогнозирование состава раствора для электроосаждения сплава Sn–Co и определение его цветовых характеристик // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 2. С. 259–263 [*Vinokurov E. G.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 2. P. 258–262. DOI: 10.1134/S1070427210020138].
- [6] *Евреинова Н. В., Шошина И. А., Нараев В. Н., Тихонов К. И.* Электроосаждение железа из сульфатных растворов в присутствии аминокислоты // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 7. С. 1101–1105 [*Evreinova N. V., Shoshina I. A., Naraev V. N., Tikhonov K. I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 9. P. 1180–1183. DOI: 10.1134/S1070427208070100].
- [7] *Таранина О. А., Евреинова Н. В., Шошина И. А., Нараев В. Н., Тихонов К. И.* Электроосаждение никеля из сульфатных растворов в присутствии аминокислоты // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 1. С. 60–63 [*Taranina O. A., Evreinova N. V., Shoshina I. A., Naraev V. N., Tikhonov K. I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 1. P. 58–61. DOI: 10.1134/S107042721001012X].
- [8] *Kamel M. M., Anwer Z. M., Abdel-Salam I. T., Ibrahim I. S.* Nickel electrodeposition from novel lactate // Trans. IMF. 2010. V. 88. N 4. P. 191–197. DOI: 10.1179/002029610X12696136822437
- [9] *Gharahcheshmeh M. H., Sohi M. H.* Electrochemical studies of zinc–cobalt alloy coatings deposited from alkaline baths containing glycine as complexing agent // J. Appl. Electrochem. 2010. V. 40. P. 1563–1570. DOI: 10.1007/s10800-010-0142-6
- [10] *Ortiz-Aparicio J. L., Meas Y., Trejo G., Ortega R., Chapman T. W., Chainet E., Ozil P.* Effect of aromatic aldehydes on the electrodeposition of ZnCo alloy from cyanide-free alkaline-gluconate electrolytes // J. Appl. Electrochem. 2011. V. 41. P. 669–679. DOI: 10.1007/s10800-011-0279-y
- [11] *Lacnjevac U., Jovic B. M., Jovic V. D.* Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn alloy coatings from pyrophosphate-glycine bath // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. N 5. P. D310–D318. DOI: 10.1149/2.042205JES
- [12] *Красиков А. В., Красиков В. Л.* Механизм катодного восстановления пиррофосфатного комплекса кобальта // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 5. С. 735–740 [*Krasikov A. V., Krasikov V. L.* Mechanism of cathodic reduction of cobalt pyrophosphate complex // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 5. P. 736–741. DOI: 10.1134/S1070427212050096].
- [13] *Hammani O., Dhoubi L., Bercot P., Rezrazi E. A.* Effect of diethanlamine and triethanolamine on the properties of electroplated Zn–Ni alloy coatings from acid bath // Canad. J. Chem. Eng. 2013. V. 91. P. 19–26. DOI: 10.1002/cjce.21627
- [14] *Соцкая Н. В., Сапронова Л. В., Долгих О. В.* Кинетика электрокристаллизации никеля из электролитов, содержащих серин // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 12. С. 1271–1276. DOI: 10.7868/S042485701412010X [*Sotskaya N. V., Sapronova L. V., Dolgikh O. V.* Kinetics of nickel electrocrystallization from serine-containing electrolytes // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. N 12. P. 1134–1141. DOI: 10.1134/S1023193514120106].
- [15] *Vidu R., Perez-Page M., Quach D. V., Chen X. Y., Stroeve P.* Electrodeposition of Ni and Te-doped cobalt triantimonide in citrate solutions // Electroanalysis. 2015. V. 27. P. 2845–2856. DOI: 10.1002/elan.201500247
- [16] *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. 27–31 [*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. 152–156. DOI: 10.3103/S1068375516020125].
- [17] *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. 1442–1449. DOI: 10.7868/S0424857017110056 [*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. 1274–1280. DOI: 10.1134/S1023193517110131].
- [18] *Шеханов Р. Ф., Гридчин С. Н., Балмасов А. В.* Электроосаждение сплавов цинк–никель из оксалатно-аммонийных электролитов // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 408–415. DOI: 10.7868/S0424857018040035 [*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. 355–362. DOI: 10.1134/S1023193518040079].
- [19] *Шеханов Р. Ф., Гридчин С. Н., Балмасов А. В.* Электроосаждение сплавов цинк–кобальт из оксалатных электролитов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 316–320. DOI: 10.7868/S0044185617030238 [*Shekhanov R. F., Gridchin S. N., Balmasov A. V.* Electroplating of zinc–cobalt alloys from Oxalate Electrolytes // Protection Metals Phys. Chem. Surfaces. 2017. V. 53. N 3. P. 483–487. DOI: 10.1134/S2070205117030224].
- [20] *Kahoul A., Azizi F., Bouaoud M.* Effect of citrate additive on the electrodeposition and

- corrosion behaviour of Zn–Co alloy // Trans. IMF. 2017. V. 95. N 2. P. 106–113. DOI: 10.1080/00202967.2017.1265766
- [21] Пат. РФ 2569618 (опубл. 2015). Электролит для электроосаждения цинк-кобальтовых покрытий.
- [22] Пат. РФ 2603526 (опубл. 2016). Электролит для электроосаждения цинк-никелевых покрытий.
- [23] *Гридчин С. Н., Шеханов Р. Ф., Пырэу Д. Ф.* Термодинамические характеристики кислотно-основных равновесий таурина в водных растворах по данным калориметрии // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 2. С. 351–353. DOI: 10.7868/S0044453715020120 [*Gridchin S. N., Shekhanov R. F., Pyreu D. F.* Thermodynamic characteristics of the acid–base equilibria of taurine in aqueous solutions, according to calorimetry data // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. N 2. P. 341–343. DOI: 10.1134/S0036024415020120].
- [24] *Гридчин С. Н.* Константы устойчивости комплексов триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты с ионами цинка, кадмия и кобальта(II) // ЖАХ. 2007. Т. 62. № 6. С. 583–587 [*Gridchin S. N.* Stability constants of zinc(II), cadmium(II), and cobalt(II) complexes of trimethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid // J. Anal. Chem. 2007. V. 62. N 6. P. 522–525. DOI: 10.1134/S1061934807060044].
- [25] *Гридчин С. Н.* Термодинамические характеристики реакций образования комплексов никеля(II) с L-гомосерином // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 12. С. 1913–1916. DOI: 10.7868/S004445371612013X [*Gridchin S. N.* Thermodynamic characteristics of the formation of complexes of nickel(II) with L-homoserine // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. N 12. P. 2499–2501. DOI: 10.1134/S003602441612013X].
- [26] *Гридчин С. Н.* Термодинамические характеристики реакций комплексообразования ионов меди(II) с L-серином и L-гомосерином // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 12. С. 2031–2037 [*Gridchin S. N.* Thermodynamic parameters of the complex formation of copper(II) ions with L-serine and L-homoserine // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 12. P. 2846–2851. DOI: 10.1134/S1070363217120143].
- [27] *Розенфельд И. Л.* Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969. С. 105.
- [28] *Бородин В. А., Козловский Е. В., Васильев В. П.* Обработка результатов калориметрических изерений на ЭЦВМ при изучении сложных равновесий в растворах // ЖНХ. 1986. Т. 31. № 1. С. 10–16.
- [29] *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. С. 160–163.
- [30] *Васильев В. П., Бородин В. А., Козловский Е. В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. шк., 1993. С. 81–101.
- [31] *Гридчин С. Н., Шеханов Р. Ф., Бычкова С. А.* Константы устойчивости комплексов кобальта(II) с таурином и β-аланином // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 3. С. 95–96.
- [32] *Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978. С. 46.
- [33] *Васильев В. П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. С. 267.