

УДК 669.587

ПРОГРЕСИВНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ЦИНКУВАННЯ

Власенко Т. М., Крюкова О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Провести літературний огляд вітчизняних та закордонних джерел інформації за тематикою присвяченою процесу цинкування та особливостям роботи з ними.

Методика. Аналіз відкритих літературних джерел методом порівняльної характеристики.

Результати. Встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва застосовують в переважній більшості кислі електроліти цинкування через їхню високу розсіювальну здатність та довготривалу стійкість.

Наукова новизна. Проаналізовано сучасний ринок надання гальванічних послуг, на прикладі цинкування.

Практична значимість. Узагальнено напрацювання вчених-практиків та їхніх рекомендацій щодо процесу цинкування, що дозволило краще зрозуміти розглянуту проблему.

Ключові слова: цинкування, електроліти, густина струму, гальваніка

Металеві конструкції, устаткування заводів і фабрик, деталі заводів і машин і інших металевих виробів повинні бути довговічні. Для цього, крім механічної міцності, всі вироби повинні мати хімічну стійкість і в першу чергу повинні бути захищені від атмосферної корозії. Корозія металів завдає величезної шкоди народному господарству. Щорічно внаслідок корозії руйнується багато тисяч готових виробів. Особливо піддаються корозії чорні метали, що є основним матеріалом для виготовлення різних конструкцій, машин і багатьох предметів народного споживання. Установлено, що близько 10% виплавлених щорічно чорних металів руйнується від корозії.

Методи захисту чорних металів від корозії різноманітні. У техніці широко застосовують лакофарбові, хімічні й гальванічні покриття. У багатьох випадках одночасно із захистом від корозії поверхні виробу необхідно надати гарний зовнішній вигляд, для цього застосовують лакофарбові покриття. Крім того, покриття часто наносять для підвищення зносостійкості, для відновлення розмірів деталей, втрачених внаслідок механічного зношення, для зміни електричних властивостей поверхневого шару деталей і для інших цілей. У більшості випадків для цих цілей використовуються гальванічні покриття [1].

Боротьба з корозією починається з підбору матеріалу для створюваного виробу, а також вибору захисного покриття. Нанесення гальванічних покриттів є одним з ефективних методів захисту металів від корозії, підвищення зносостійкості, і відповідно терміну служби, надійності деталей машин і механізмів, приладів і радіоелектронної апаратури, поліпшення електрохімічних характеристик численних струмопровідних деталей. Гальванічні покриття значно поліпшують обробку різних металевих конструкцій і виробів, надають їм гарного вигляду. Вимоги до корозійної стійкості матеріалу можуть змінюватися в широких межах залежно від призначення виробу, умов експлуатації й планованого терміну служби. Однак, наявність у матеріалу високої корозійної стійкості при потрібній комбінації інших властивостей є необхідним, але не достатнім критерієм, яким повинен керуватися інженер-конструктор. Його ціль повинна полягати у виборі найбільш економічної комбінації властивостей.

Постановка завдання

Цинк належить до електронегативних металів; його стандартний потенціал $-0,786$ В. Забруднений домішками інших металів цинк порівняно легко розчиняється в кислотах і лугах. Хімічно чистий цинк розчиняється в них повільно внаслідок того, що водень, який при цьому повинен виділятися, має на цинку високу перенапругу. Реагує цинк також з H_2S і сірчистими сполуками, утворюючи сірчистий цинк. У сухому вигляді цинк майже не кородує. У вологому повітрі й воді, який містить CO_2 і O_2 , він покривається плівкою, що складається з $ZnCO_3$ і захищає метал від подальшого руйнування. Швидкість корозії цинку становить, мкм/рік: 0,5 при чистій сухій атмосфері (пустеля); 1,0-1,5 – у сільській місцевості помірного клімату; до 5 у чистій вологій атмосфері тропіків; 6-8 у місті з атмосферою, забрудненою газами (SO_2 , H_2S); до 20 у місті з особливо забрудненою атмосферою; 4-20 в атмосфері примор'я. Великий вплив на швидкість корозії цинку створює величина рН середовища. В інтервалі рН 7-12 швидкість корозії цинку мінімальна; вона зростає при відхиленні від зазначених значень [2].

Цинкові покриття застосовуються для захисту від корозії сталевих деталей:

- кліматичних районів, що експлуатуються в різній зовнішній атмосфері, в атмосфері промислових районів (забрудненої SO_2), у закритих приміщеннях з помірною вологістю або забруднених газами й продуктами згорання;
- дотичних із прісною водою при температурі не вище $60-70^{\circ}C$ (водопровідні труби, живильні резервуари, предмети домашнього побуту);

- експлуатація при температурі до 300⁰С;
- контактуючих з паливами, що містять сірчисті сполуки, і маслами (бензобаки, бензопроводи, мастилопроводи й ін.).

Високі захисні властивості цинкового покриття внаслідок його анодного характеру й низька вартість цинку пояснюють широке застосування цинкування в різних галузях промисловості.

Отже, цілком очевидним є потреба в цинкових покриттях, адже воно займає свою нішу в побутовому житті людини. У зв'язку з цим було поставлено за мету проаналізувати сучасний ринок надання електрохімічних послуг та визначити, який тип електролітів являється актуальним на даний час серед виробників гальванічних покриттів.

Результати досліджень

Цинкування проводять у простих (кислих, сірчано-кислих, хлористих, борфтористоводневих) і складних комплексних (ціаністих, цинкатних, пірофосфатних, аміакатних, амінокомплексних з органічними аддендами й ін.) електролітах.

Якість осадів і швидкість їхнього осадження залежать від природи й складу електролітів, які в значній мірі визначаються характером і ступенем зміни катодних потенціалів. Чим більша катодна поляризація, тим більш дрібнозернисті й рівномірні по товщині покриття осаджуються на деталі.

У кислих електролітах без спеціальних добавок катодна поляризація невелика, хоча осади з кислих електролітів задовільні за структурою, але менш рівномірні по товщині шару, ніж із ціаністих і інших комплексних електролітів. Припустима густина струму й швидкість осадження в кислих електролітах можуть бути значно вище, ніж у комплексних. Найбільш ефективними є борфтористоводневі електроліти, тому що вони мають високі буферні властивості. Кислі електроліти застосовуються головним чином для цинкування виробів простої форми (листи, стрічки, дріт, стержні, пластини та ін.).

Осадження цинку із ціаністих електролітів відбувається при високій катодній поляризації, особливо при великому вмісті вільного CN^- . Осади із ціаністих електролітів виходять дуже дрібнозернистими й більш рівномірними по товщині, ніж з кислих електролітів без спеціальних добавок. У ціаністих електролітах вихід металу за струмом нижче, ніж у кислих електролітах, він знижується при підвищенні густини струму (особливо різко при великому вмісті вільного CN^-), що сприяє поліпшенню

рівномірності розподілу металу на катоді. Припустима густина струму в ціаністих електролітах, як правило, нижче, ніж у кислих [3].

Ціаністі електроліти застосовують у промисловості для нанесення покриттів на деталі різної форми - простих і складних по конфігурації. У ціаністих електролітах (без спеціальних добавок) відбувається значне наводнення сталевих деталей, що приводить до різкого погіршення їхніх механічних властивостей після цинкування: зменшується пластичність, збільшується схильність сталі до руйнування. Тому не допускається електролітичне цинкування в ціаністих електролітах деталей, виготовлених зі сталей з межею міцності 1400 МПа й більше. Більшим недоліком ціаністих електролітів є їхня токсичність, пов'язана з випарюванням синільної кислоти як при роботі електроліту, так і при його готуванні.

У пірофосфатних електролітах стаціонарні потенціали й потенціали виділення Zn на катоді мають більш негативні значення, ніж у кислих електролітах. Підвищена катодна поляризуємість і зниження виходу Zn за струмом при збільшенні густини струму в цих електролітах обумовлюють більш рівномірний розподіл металу по катодній поверхні. Якість осадів у великому ступені залежить також від рН, концентрації вільного $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ або $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$ і температури.

В аміакатних електролітах Zn є присутнім у вигляді аміачного комплексного катіона $Zn(NH_3)_n^{2+}$ (де $n = 1 \div 4$ залежно від концентрації аміаку). Відновлення цих іонів протікає при більш негативному потенціалі, ніж відновлення простих гідратованих іонів, але з підвищенням густини струму катодний потенціал змінюється не так різко, як у ціаністих і пірофосфатних електролітах, а нахил поляризаційних кривих менше. Розсіювальна здатність, аміакатних електролітів вище, ніж у простих кислих (без спеціальних добавок), але уступає розсіювальній здатності ціаністих. Аноди в аміакатних електролітах розчиняються в робочому інтервалі густини струму (рівного катодному) з високим виходом за струмом [4].

В останні роки в машинобудуванні для цинкування сталевих деталей почали застосовувати борфтористоводневий електроліт, що складається з 280-300 г борфтористоводневого цинку $Zn(BF_4)_2$; 28-30 г борфтористоводневого амонію NH_4BF_4 ; 28-30 г хлористого амонію NH_4Cl і 0,5-1,0 г солодкового кореня на 1 л води. До складу електроліту вводять NBF_4 до отримання кислотності $pH = 1 \div 2$. Цей електроліт забезпечує високу інтенсифікацію процесу цинкування. Світле, дрібнокристалічне щільне покриття отримують при режимі: $t_{ел} = 35 \div 40^\circ C$ і $D_k = 40 \div 50 A/дм^2$.

При цинкування в якості анодів застосовують стержні (пластини), виготовлені з електролітичного цинку Ц-0 або Ц-1. Цинкові електроди, інтенсивно розчиняючись, засмічують електроліт, тому їх поміщають в полотняні чохла.

Для підвищення антикорозійної стійкості цинковані деталі піддають освітленню і пасивуванню. Шляхом хімічної обробки в розчинах солей хромової кислоти на поверхні цинку створюють тонку (0,5-0,6 мк) хроматну плівку. Сутність процесу пасивування полягає у відновленні шестивалентного хрому на поверхні цинку. Встановлено, що захисні властивості хроматних плівок не знижуються при механічному пошкодженні (подряпини) поверхні деталі.

Відомі комплексні електроліти цинкування. До них відносяться електроліти з органічними аддендами, такі як: етилендіамінові, моноетаноламінові, триетаноламінові, поліетиленполіамінові, гліколеві, трилонатні й ін.

Лужні неціаністі, тобто цинкатні, електроліти на відміну від ціаністих нетоксичні й більш прості й стійкі, ніж ціаністі. Катодна поляризація в цинкатних електролітах без спеціальних добавок виражається порівняно невеликою величиною й мало залежить від концентрації цинку й луку. Вихід металу за струмом в інтервалі припустимих густин струму практично не змінюється й дорівнює приблизно 95-98%. Все це разом з його дешевизною робить цей електроліт найбільш зручним у застосуванні для нанесення покриттів на сталеві вироби [5].

Порівнюючи електролітичні розчини з екологічної точки зору, можна зробити висновок, що слабокислі електроліти небезпечніші ціанідних. Це пояснюється проблемою нейтралізації і утилізації технологічних відходів виробничих процесів. Ціанідні сполуки, які утворюються після цинкування, токсичні, але питання їх знешкодження успішно вирішуються. Після оцінювання деталей в слабокислих амонійних електролітах, промивні стічні води містять комплексні сполуки амонію з залізом, міддю, хромом і іншими металами. Ці комплекси мають міцний хімічний зв'язок і при нейтралізації перешкоджають виділенню гідроксидів. Знешкодження відходів після слабокислого процесу цинкування призводить до додаткових витрат.

Висновки

1. В роботі проведено порівняльний аналіз основних типів електролітів, які набули найбільш широкого застосування у сучасній електрохімічній промисловості.

2. В результаті порівняння встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва застосовують в переважній більшості кислі електроліти через їхню високу розсіювальну здатність та довготривалу стійкість.

Список використаних джерел

1. Вайнер Я. В., Дасоян М. А. // Устаткування гальванічних цехів. – М. – Л. : Машинобудування. 1971. – 296 с.
2. Вансовская К. М., Волянюк Г. А. // Промислова гальванопластика / під ред. Вячеславова П. М. – Л. : Машинобудування. – 1986. – 105 с., іл.
3. Шлугер М. А., Струм Я. Д. // Гальванічні покриття в машинобудуванні. Довідник в 2-х томах // під ред. М. А. Шлугера, Я. Д. Струму. – М. : Машинобудування, 1985. – Т.2. – 248 с. з іл.
4. Кудрявцев Н. П. // Электрохимични покриття металами. – М. : Хімія, 1979. – 351 с.
5. Дасоян М. А., Пальмская И.Я. // Устаткування цехів електрохімічних покриттів. – М. : Машинобудування. 1989. – 391 с.

References

1. Vainer, Ya.V. & Dasoyan, M.A. (1971). *Ystatkyvannya halvanichnuh tsehiv* [Equipment of galvanic shops]. Moscow – Leningrad [in Russian].
2. Vansovska, P.M. & Volanyuk, G.A. (1986). *Promuslova halvanoplastuka* [Industrial electroplating]. Leningrad [in Russian].
3. Shlyger, M.A. & Strym, Ya.D. (1985). *Halvanichni pokruttya v mashunobydyvanni* [Galvanic coatings in machine building]. Moscow [in Russian].
4. Kydryavcev, N.P. (1979). *Elektrohichni pokruttya metalami* [Electrochemical coatings with metals]. Moscow [in Russian].
5. Dasoyan, M.A. & Palmskaya, I.Ya. (1989). *Ystatkyvannya cehiv elektrohichnuh pokruttyv* [Equipment of workshops of electrochemical coatings]. Moscow [in Russian].

Vlasenko Tatyana

tatynavlasenko@gmail.com

Kyiv National University of
Technologies and Design

Kryukova Olena

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8638-3580>

lena.krukova@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design

Прогрессивные электролиты цинкования

Власенко Т. Н., Крюкова Е. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Провести литературный обзор отечественных и зарубежных источников информации по тематике посвященной процессу цинкования и особенностям работы с ними.

Методика. Анализ открытых литературных источников методом сравнительной характеристики.

Результаты. Установлено, что современные электрохимические производства применяют в большинстве случаев кислые электролиты цинкования из-за их высокой рассеивающей способности и долговременной устойчивости.

Научная новизна. Проанализирован современный рынок предоставления гальванических услуг, на примере цинкования.

Практическая значимость. Обобщены наработки ученых-практиков и их рекомендаций относительно процесса цинкования, что позволило лучше понять рассматриваемую проблему.

Ключевые слова: цинкование, электролиты, плотность тока, гальваника

Progressive electricity transactions

Vlasenko T. M., Kryukova O. A.

Kyiv national university of technologies and design

Purpose. To conduct a literary review of national and foreign sources of information on the topic devoted to the process of zinc plating and the peculiarities of working with them.

Methodology. Analysis of open literary sources by the method of comparative characteristics.

Findings. It was found that modern electrochemical manufacturing is used galvanizing electrolytes of the acid zinc electrolytes are used because of their high dissipation and long-term stability in most cases.

Originality. Is that the modern market of galvanic services is analyzed, for example, zinc plating.

Practical value. Summarized the achievements of practical scientists and their recommendations of the process of zinc coating, which allowed to understand better the problem considered.

Keywords: zinc plating, electrolytes, current density, galvanic