

УДК 621.357:74

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЦИНКУВАННЯ В ЛУЖНИХ ТА ПІРОФОСФАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Ткаченко О. В., Майор В. О., Сауляк Т. І.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Дати оцінку електролітам, що експлуатуються і рекомендувати нові склади електролітів лужного та пірофосфатного цинкування, а також пасивуючих розчинів.

Методика. Вольт-амперні вимірювання, використання комірок Хулла та електроліз в дослідних установках.

Результати. Пропонуються нові електроліти цинкування в лужних та пірофосфатних розчинах та рекомендовано розчин нанесення пасивної плівки з безхроматними компонентами.

Наукова новизна. На основі висновків про інгібуючий ефект органічних речовин, що містять карбонільні групи, рекомендовані електроліти цинкування.

Практична значимість. Запропоновані електроліти цинкування можуть бути значно дешевші в порівнянні з комерційними електролітами з блискоутворювачами.

Ключові слова: цинкування, електроліт пасивації, блискоутворювачі, електродний процес, лужний електроліт, пірофосфатний електроліт

Процес цинкування в сучасному промисловому виробництві є одним з основних заходів для забезпечення захисту від корозії і навіть надання високих декоративних властивостей [1].

Розвиток лакофарбової промисловості, застосування ефективних інгібіторів корозії в фарбах типу ЕП-773 або ЕП-525 зменшили роль гальванічного цинкування в захисті від корозії.

Але висока адгезія цинку до матеріалу, який він захищає від корозії, примушують промисловців використовувати цей електрохімічний процес.

Спектр розчинів, в яких відбувається катодне відновлення цинку дуже широкий: тут, і ціанідні, і аміакатні компоненти, існують чисто лужні, а також пірофосфатні електроліти.

Але всі вони містять органічні блискоутворювачі (регулятори катодних відкладень). В деяких випадках ціна на них є достатньо високою, що знижує економічні показники цинкування.

Постановка завдання

Дати характеристику електролітам цинкування, проаналізувати позитивні та негативні властивості технологій та надати рекомендації по застосуванню електролітів з новими домішками.

Результати досліджень

Цинкове покриття з електролітів без домішок є горохуватим, губчастим, має темний колір. З цієї причини всі електроліти цинкування містять різні домішки і процес пошуку таких домішок постійно триває.

Дослідження по темі, які домішки дійсно дають блискучі та якісні осади, базуються на теоретичних розробках О. Н. Фрумкіна, М. О. Лошкарьова та Ю. Ю. Матуліса.

Згідно до концепції М. О. Лошкарьова, органічні речовини, природа яких різниться від природи води, виштовхуються на межу розподілу фаз, адсорбуються на електродах, створюють потенціальний бар'єр розряду металевих іонів [2, 3].

Окрім того, згідно точки зору Ю. Ю. Матуліса, органічні сполуки дають іонно-колоїдні комплекси, які і сприяють блискоутворенню.

Найбільш ефективним, зручним в експлуатації і взагалі відмінним за якістю електролітом є ціанідний (електроліт №12 згідно стандарту [4]). В такому електроліті концентрація ціанідів складає 20-90 г/л. Згідно з думкою одного з авторів, що працював з таким електролітом багато років, він є найкращий з усіх електролітів взагалі. До складу електроліта входив комплекс домішок БЦ-І, БЦ-У, БЦ-2.

Величезною перевагою такого електроліту було те, що йому не була потрібна обробка взагалі. Але відомі фактори примусили розробників шукати заміну ціанідам.

З кінця минулого століття з'явилися комплексні лужні електроліти, що склалися з гідроксиду натрію та оксиду цинку. Великим мінусом електроліту є проблеми з повним розчиненням порошку оксиду цинку, а також відсутність покриття цинком при розігріві електроліту влітку.

Після розриву економічних зв'язків, до складу електроліту почали додавати блискоутворювач ЛВ-4584, а потім і домішки типу Екол-цинк. Слід зазначити, що лужні електроліти застосовують для простих сталевих виробів.

Дрібні гартовані деталі цинкують в іншій групі електролітів з сульфатом цинку та амонійними комплексоутворювачами. Великі об'єми таких виробів (болти, шайби, шпінти і т. і.) цинкують в барабанних та дзвонових агрегатах.

Раніше в наших роботах [5, 6] давалася оцінка адсорбційним плівкам за участю препарату ДС-10, в яких ми проводили певну паралель між не дуже щільної адсорбційною плівкою і ефектом блискоутворення.

До таких плівок відносяться також плівки альдегідів [7]. Тому ми можемо рекомендувати лужний електроліт (табл. 1).

Таблиця 1

Склад електроліту блискучого цинкування

№	Найменування компонентів	Концентрація, г/л	Робоча температура, С°	Густина струму, А/дм ²	Тип анодів
1	Оксид цинку	9-12 (до 17)	15-30	1-4	Цинк Ц-0 Ц-1
2	Натрія гідроксид	90-120			
3	Препарат ДС-10	2-4			
4	Альдегід анісовий	1-3			
5	Препарат «Трилон Б»	2-5			

Для термооброблених виробів (гартована сталь) рекомендується застосувати комплексні електроліти.

Треба зазначити, що гартовані вироби на поверхні зберігають товсті шари оксидних та інших непровідних плівок, і при цинкуванні вони просто можуть не прокритися.

Дрібні вироби такого типу треба піддавати пролонгованій обробці не тільки в хлоридній (концентрація 100-200 г/л), а і в спеціальній композиції хлоридної і сульфатної кислот.

Цинкують вироби в спеціальних обертових установках, в яких вони труться між собою і знижують таким чином шар оксидів.

Вироби типу трубок різних діаметрів цинкують в комплексних пірофосфатних електролітах, в яких відмінним блискоутворювачем проявив себе етилванілін. Цей електроліт нами може бути рекомендований для цинкування (табл. 2).

Таблиця 2

Склад електроліта блиск цинкування

№	Найменування хімікатів	Концентрація, г/л	Температура, С°	Густина струму, А/дм ²	РН
1	Цинка сульфат	50-60	50-55	1-3	8,0-8,3
2	Пірофосфатнатрія	120-210			
3	Амоній фосфат двозаміщений	15-20			
4	Препарат ДС-10	2-4			
5	Етилванілін	1-3			

Електроліти такого типу (табл. 2) вимагають достатньо високої культури виробництва. Підготовчі операції (знежирення, травлення) треба організувати за

необхідним регламентом. При 2-змінному режиму роботи, електроліти треба замінювати (і травлення, і знежирення) 1 раз на тиждень.

Під час роботи основної ванни цинкування 1 раз на місяць її треба піддавати операції обробки, оскільки на дно ванни падають деталі, вони можуть торкатися анодів (тобто анодно розчинюватись).

Під час обробки електроліт зливають в запасну ванну (більшу за об'ємом в порівнянні з основною). Якщо лінія не передбачає конструктивно запасну ємність, обробку можна проводити в ваннах промивання, які попередньо звільнили від води і почистили. Електроліт обробляють пергідродем, потім активованим вугіллям (бажано типу БАУ).

Шари цинку не дуже якісно захищають від корозії без додаткової обробки, ця обробка має назву: пасивація або хромування.

Пасивна плівка на цинковому покритті аналогічна неорганічній фарбі, яка мов чохол закриває метал додатковою плівкою (табл. 3).

Таблиця 3

Склад розчину хімічної пасивації

№	Найменування хімікатів	Концентрація, г/л	Температура, С°	Термін витримки, хв.
1	Хромовий ангідрид (VI)	80-120	18-30	0,3-0,6
2	Кислота сульфатна	3-5		

Пасивація такого типу дає райдужні відтінки зеленого, жовтого чи синього кольору, але потребує нейтралізації промивних вод в реакторах накопичувальних за допомогою бісульфітів або аналогічних реагентів.

Можна запропонувати для пасивації виробів використовувати розчин сульфату міді (30-50 г/л) з сірчаною кислотою (0,5-1,5 г/л) з домішками тіосечовини.

Висновки

1. Проаналізовано склад сучасних електролітів цинкування і надана рецептура електроліту з блискоутворювачем.
2. Розроблено склад електролітів безхромової пасивації і надано технологічні рекомендації до його практичного застосування.

Список використаних джерел

1. Сайт ТОВ «Компані «Плазма». [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.plasma.com.ua/ua/chemistry/product3.html>
2. Технічна електрохімія [Текст] : підруч. для ВНЗ за напрямками підгот.: «Технічна електрохімія», «Хімічна технологія та інженерія» / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : Прапор, 2002. Ч. 1 : Електрохімічні виробництва хімічних продуктів / А. К. Горбачов ; за ред. д-ра техн. наук, проф. Б. І. Байрачного. – 2002. – 254 с.
3. Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю. Матулиса. – Вильнюс : Минтис, 1969. – 613 с.
4. ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Москва. Издательство стандартов. Дата введения – 01.01.1986.
5. Ткаченко О. В. Вплив адсорбції формаліну, речовин з двома групами С=О та препарату ДС-10 на якість блискучих осадів олова / О. В. Ткаченко, Н. В. Мусієнко. // Технології та дизайн. – 2019. – № 2. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2019_2_1_1
6. Смик А. О. Поверхнева активність деяких речовин з групою С=О в електролітах блискучого олов'янування / А. О. Смик ; наук. кер. О. В. Ткаченко // Наукові розробки молоді на сучасному етапі : тези доповідей XVI Всеукраїнської наукової конференції молодих вчених та студентів (27-28 квітня 2017 р., Київ). – К. : КНУТД, 2017. – Т. 2 : Мехатронні системи і комп'ютерні технології.

References

1. Sait «Kompani «Plazma» [Site of journal «Plasma Company LLC»]. Retrieved from <http://www.plasma.com.ua/ua/chemistry/product3.html> [in Ukrainian].
2. Bairachnyi, B.I. (Eds.). (2002). *Tekhnichna elektrokhemiiia : pidruch. dlia VNZ za napriamkamy pidhot.: «Tekhnichna elektrokhemiiia», «Khimichna tekhnolohiia ta inzheneriia»* [Technical electrochemistry : textbook. for universities in the areas of preparation: «Technical Electrochemistry», «Chemical Technology and Engineering»]. Kharkiv : Prapor. [in Ukrainian].
3. Matulyisa, Yu. (Eds.). (1969). *Blestiashchye elektrolytycheskye pokrytyia* [Shiny electrolytic coatings] Vylnius : Myntys. [in Russian].
4. GOST 9.305-84. *Edynaiia systema zashchyty ot korrozii y stareniiia. Pokrytyia metallicheskye y nemetallicheskye neorhanycheskye. Operatsyy tekhnolohycheskykh protsessov polucheniia pokrytyi* [State Standard 9.305-84. Unified system of protection against corrosion and aging. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Operations of technological processes of obtaining coatings]. Moscow, Standartinform Publ., 1986. [in Russian].
5. Tkachenko, O.V. & Musiienko, N.V. (2019). *Vplyv adsorbtsii formalinu, rehovyn z dvoma hrupamy S=O ta preparatu DS-10 na yakist blyskuchykh osadiv olova* [Influence of adsorption of formalin, substances with two groups C = O and preparation DS-10 on the quality of brilliant tin deposits]. *Tekhnolohii ta dyzain* – Technology and design. Retrieved from: http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2019_2_1_1 [in Ukrainian].
6. Smyk, A.O. (2017). *Poverkhneva aktyvnist deiakykh rehovyn z hrupoiu C=O v elektrolitakh blyskuchoho*

- Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища. – С. 532.
7. А. с. 897901 СССР, МПК: C25D 3/10. Электролит хромирования / Бондаренко И. Г., Гаевой Г. М., Данилов Ф. И., Лошкарев М. А., Орленко В. В., Панаева С. А. (СССР). – № 2849557/22-02; заявл. 07.12.1979; опубл. 15.01.1982, Бюл. № 2.
8. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. Под ред. П. М. Вячеславова. – 5-е изд., перераб. и доп. – Л. : Машиностроение, 1983. – 87 с. – (Б-чка гальванотехника. Вып. 2).
7. Bondarenko, Y.H., Haevoi, H.M., Danylov, F.Y., Loshkarev, M.A., Orlenko, V.V. & Panaeva, S.A. (1979). *Elektrolyt khromyrovaniya* [Chromium electrolyte] A. s. 897901 SSSR [in Russian].
8. Ylyn, V.A. (1983). *Tsynkovanye, kadmyrovanye, olovianyrovanye y svyntsevanye*. [Galvanizing, cadmiuming, tinning and lead] P.M. Viacheslavov (Ed.). – 5th ed., rev. & enl. Leningrad: Mashynostroenye. [in Russian].

Tkachenko Oleksandr

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2268-5472>

dodor@bigmir.net

Kyiv National University of
Technologies and Design

Maivor Viktoriya

kislinka44@ukr.net

Kyiv National University of
Technologies and Design

Sauliak Tetiana

tanya0704@bigmir.net

Kyiv National University of
Technologies and Design

Современные технологии цинкования в щелочных и пирофосфатичных электролитах

Ткаченко В. О., Майор В. О., Сауляк Т. І.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Дать оценку эксплуатируемым электролитам и рекомендовать новые составы электролитов щелочного и пирофосфатного цинкования, а также пассивирующих растворов.

Методика. Вольт-амперные измерения, использование ячеек Хулла и электролиз в исследовательских установках.

Результаты. Предлагаются новые электролиты цинкования в щелочных и пирофосфатичных растворах и рекомендован раствор нанесения пассивной пленки с безхроматными компонентами.

Научная новизна. На основе выводов о ингибирующем эффекте органических веществ, содержащих карбонильные группы, рекомендованы электролиты цинкования.

Практическая значимость. Предложенные электролиты цинкования могут быть значительно дешевле по сравнению с коммерческими блескообразователями.

Ключевые слова: цинкование, электролит пассивации, блескообразователи, электродный процесс, щелочной электролит, пирофосфатных электролит

Modern galvanizing technologies in alkaline and pyrophosphate electrolytes

Tkachenko O., Majior V., Sauliak T.

Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. To evaluate the electrolytes used and recommend new compositions of alkaline and pyrophosphate galvanizing electrolytes, as well as passive solutions.

Methodology. Volt-ampere measurements, use of Hull measurements and electrolysis in experimental facilities.

Findings. New galvanizing electrolytes a repurposed in alkaline and pyrophosphatic solutions and there commended solution for the application of a passive film with chromate-free components.

Originality. Based on the findings on the inhibitory effect of organic substances containing carbonyl groups, galvanizing electrolytes are recommended.

Practical value. The proposed galvanizing electrolytes can be much cheap than commercial sparklers.

Keywords: zinc, passivation electrolyte, shine agents, electrode process, alkaline electrolyte, pyrophosphate electrolyte