

ECONOMIC FACTORS FOR CONSIDERING OF COMPOSITION OF ALKALINE AND ACID ELECTROLYTES OF ZINC PLATING

Tkachenko A., Yarmolenko S.

Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-Danchenko, 2, 01011

The article describes galvanic galvanizing, explains the reasons for using two types of electrolytes, and calculates the unit price of electrolytes. The costs of alkaline and weakly acid galvanizing electrolytes have been calculated. The reduction of the cost of chemicals for alkaline and weakly acidic solutions to the unit of volume of the electrolyte makes it possible to choose the most successful variant of the electrolyte for galvanizing products from hardened and mild steels. The composition of the electrolyte of electrochemical etching was developed, and the reduced cost of electrolytes was found. The composition of the electrolyte of electrochemical etching was developed and the reduced cost of electrolytes was found. The analysis of economic indicators of units of volumes of electrolytes gives the chance to choose for operation electrolytes of galvanizing with low indicators of cost and to use domestic shining-forming compositions.

Keywords: zinc, cyanide solutions, electrolytes, anodic etching.

ЕКОНОМІЧНІ ФАКТОРИ ПРИ ОБРАННІ ВАРІАНТІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЛУЖНОГО ТА КИСЛОГО ЦИНКУВАННЯ

Ткаченко О. В., Ярмоленко С. Ю.

Київський національний університет технологій та дизайну

Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011

Останнім часом кількість гальванічних процесів - нікелювання, олов'янування, міднення постійно скорочується з причин неухильного збільшення вартості води (в гальванотехніці вода використовується або дистильована, або водопровідна), збільшення вартості кольорових металів та розвитку інших технологій (термодифузійного нанесення покриття, плазмових технологій тощо), але гальванотехнічні технології цинкування не тільки не

знижують об'єми використання, але й збільшують їх.

Такий позитивний факт пов'язаний з наступними факторами:

- блискучий електролітичний цинк дає можливість осадження цього металу будь-яких товщин (по стандарту від 3 до 18 мкм) [1];
- спеціальні заходи дають можливість отримати катодні відкладення цинку такі, що навіть в тонких шарах (6-12 мкм) надійно захищають сталь від корозійного впливу за механізмом анодного захисту.

1. Методика експерименту

Вітчизняна промисловість, навіть після різкого падіння, потребує використання гальванічних технологій цинкування, в яких застосовують різні електроліти [2]. Окрім того, промислово розвинені країни наполягають на використанні своїх (імпортних для України) блискоутворювачів. Згідного до великого практичного досвіду одного з авторів, вітчизняні блискоутворюючі композиції нічим не гірше імпортних, а вартість їх значно нижча.

Завданням нашої роботи було визначення варіантів стандартних електролітів, що можуть дати оптимальний по витратам результат.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Аналіз використання будь-яких електролітів в реальному виробництві дають можливість зробити висновок, що якісний зручний електроліт (тобто, «технологічний») це такий, що має великий розбіг концентрацій компонентів, а також, що експлуатується тривалий час без технологічних обробок розчину.

В практиці електролітичного цинкування в основному використовують два типи електролітів: лужні та слабо-кислі.

Лужні електроліти, як правило, містять два неорганічних компоненти – гідроксид натрію та оксид цинку. Комплексні ціанідні електроліти цинкування теж відносяться до лужних. Робота з ними була дуже зручною – вони працювали тривалий час без додаткових заходів по корегуванню.

Але вади застосування ціанідів загальновідомі – це отруйність, дуже висока вартість і застосування стратегічної сировини – гіпохлориту натрію – для знешкодження промислових стоків.

Лужне цинкування застосовується для покриття виробів з так званої «м'якої» сталі, і тут покриття цинку є достатньо безпроблемним і потребує лише однієї ванни травлення в хлоридній кислоті (100-200г/л).

Слабко-кисле цинкування використовують для покриття виробів, що виготовлені зі спеціальних сортів сталі (наприклад, У8), що піддаються гартуванню. Цей процес має на меті зафіксувати таку кристалеву структуру сталі, що наближається до аустенітного стану (рис. 1, цитується по роботі [3]).

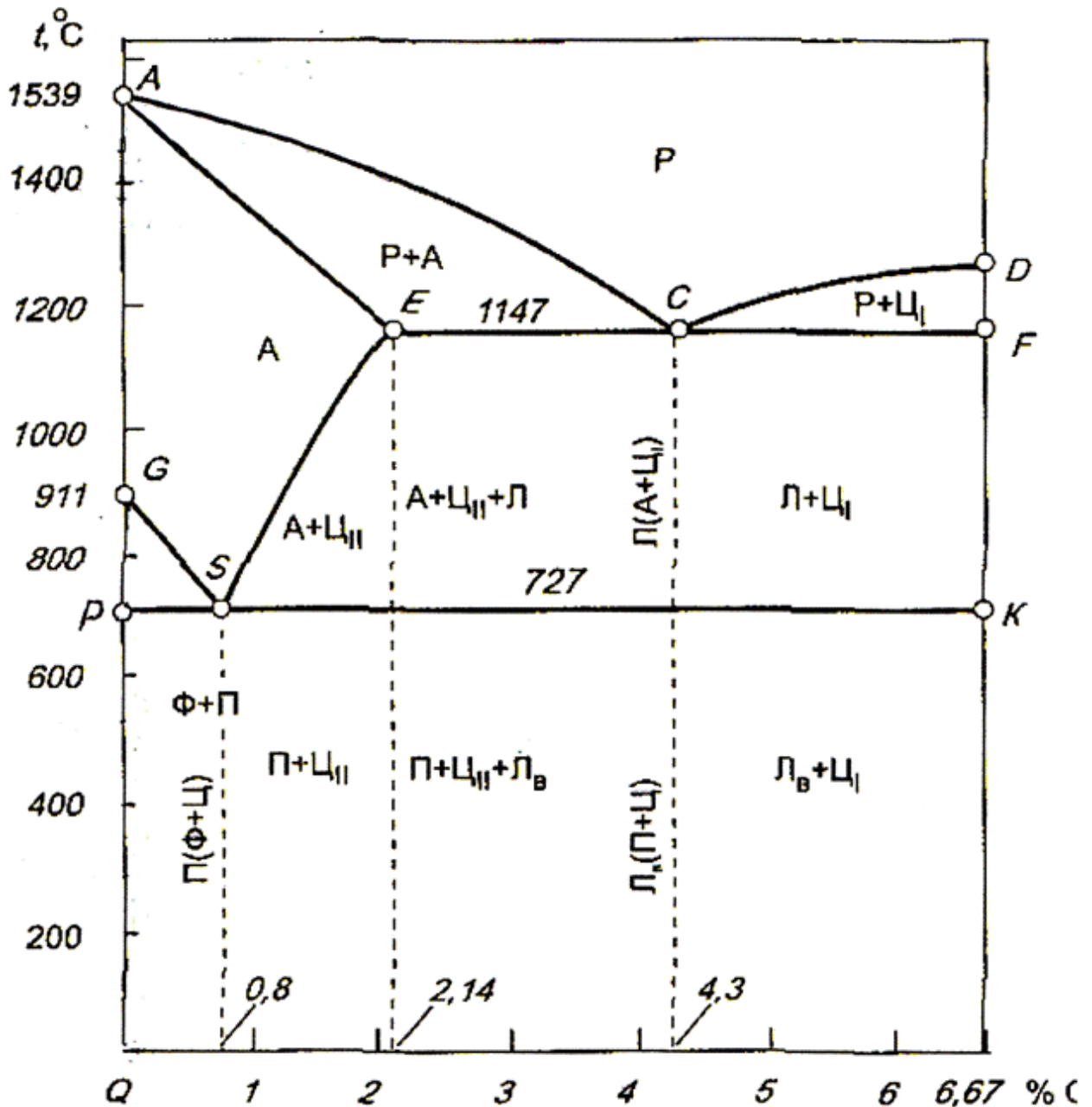


Рис. 1. Діаграма стану залізовуглецевих сплавів: P – рідкий сплав; А – аустеніт; П – перліт; Ф – ферит; Ц – цементит; Л - ледебурит

Діаграма стану Fe-C являє собою складну термохімічну систему, в яких сплав заданих елементів фіксується в різних фазах: перліт, мартенсит, аустеніт та ін.

Найбільш якісною є металева структура, що формується при високих температурах (стан γ) – аустеніт. Аустеніт, згідно до наукових визначень, - це твердий розчин вуглецю в «гамма» залізі.

Зафіксувати такий стан, можна лише при швидкому охолодженні розігрітих до високих температур (800-1400 °C) сталей, які містять до 2 % вуглецю.

Високі температури і швидке охолодження формують на поверхні деталі та виробів із сталі оксидні, карбонатні та інші плівки. Такі плівки в лужних електролітах цинкування, навіть при тривалій обробці в ваннах травлення, не зникають і заважають якісному нанесенні цинку. В таких випадках треба застосовувати слабко-кислі електроліти, в яких такі плівки, згідно наших досліджень, розчиняються.

Останні варіанти міждержавного стандарту по гальванопроцесам [2] – «Покриття металеві та неметалеві» значно зменшили кількість стандартних електролітів лужного типу, і в той же час дають велику кількість лужних електролітів ціаністих.

На другому місці по якості роботи після ціанідних знаходиться зручний, технологічний електроліт цинкування №13 (табл.1) [2].

Таблиця 1. Склад електроліту лужного блискучого цинкування з блискоутворювачами «Лімеда»

№	Найменування компонентів	Формула	Робоча концентрація	Густина струму А/дм ²	Робоча температура	Тип анодів
1	Гідроксид натрія	NaOH	90-120	1-4	15-30	Цинк типу Ц-0, Ц-1
2	Оксид цинку	ZnO	9-12 (до 17)			
3	Блискоутворювач «Лімеда НБЦ – 0»	-	4-6			
4	Блискоутворювач «Лімеда НБЦ – К»	-	4-6			

Відхилення концентрацій основних компонентів основних компонентів складає 1/4. Цей показник для електроліту (табл.1) гірший, ніж для ціаністого.

Внаслідок розриву економічних зв'язків замість 2 домішок «Лімеда» успішно використовували домішку ЛВ-4584 [4].

Пізніше з'явилися блискоутворювачі типу «Екол-цинк», ефект від яких в лужних електролітах був задовільний. В електронній мережі нам не вдалося знайти постачальників блискоутворювачів в лужні електроліти, окрім домішки «ДХТІ-150» ціною на жовтень 2020 р. 28-30 грн/кг [5].

Вартість неорганічних компонентів в лужному цинкуванні складає по гідроксиду від 25 грн/кг до 30 грн/кг. Оксид цинку продається за цінами від 58.5 грн/кг. При курсі НБУ 28.21 грн/дол. на жовтень 2020р. це складе цифру 58 доларів за кубометр електроліту. Така приблизна вартість одиниці виміру лужного електроліту для цинкування виробів з «м'якої сталі».

Для деталей гартованих і для виробів, що витримують сильне навантаження (болти, шплінти, гачки), лужні електроліти, як правило, не використовують.

З цією метою обирають слабо-кислі електроліти такі, як електроліт №7, де використовують комплексоутворюючі композиції на базі хлориду амонію. Самі комплекси електроліти дають дрібнокристалічні гладкі осади [6]. Блискучі якісні осади утворюються лише при застосуванні блискоутворювачів (табл.2)

Вартість неорганічних компонентів в слабо-кислих електролітах складає: по сульфату цинку - від 30грн/кг до 80грн/кг (беремо в середньому 40грн/кг), хлориду амонію - від 12.6 грн/кг до 40 грн/кг (беремо в середньому 20грн/кг), по борній кислоті - від 24 грн/кг до 40грн/кг (беремо 25грн/кг).

Якщо розрахувати вартість одного кубу електроліту, то виходить 11425грн.

Якщо провести розрахунки, як це зроблено вище, можна знайти ціну одиниці виміру електроліту в доларах США. Вона складає 390 дол. за кубометр електроліта.

Таблиця 2. Склад хлорамонійного електроліту блискучого цинкування з домішками типу «ДХТІ» [2]

№	Найменування хімікатів	Формула	Робоча концентрація	Густина струму	Робоча температура	Швидкість осаження
1	Цинк сірчаноокислий 7-водний	ZnSO ₄ * 7H ₂ O	80-10	0,5-3,0	15-35	0,12-0,75
2	Амоній хлористий сорт 1	NH ₄ Cl	180-200			
3	Кислота борна	H ₃ BO ₃	20-25			
4	Блискоутворююча домішка «ДХТІ – 102А»	-	80-100			
5	Блискоутворююча домішка «ДХТІ – 102 Б»	-	3-5			

3. Висновок

Порівняльний аналіз характеристик електролітів надає перевагу лужному розчину не тільки за простотою експлуатації (2-х компонентним електролітом значно зручніше користуватися), але і за вартістю.

Лужний електроліт приблизно в 6 разів дешевший за слабо-кислий.

Проблема пасивних плівок на гартованих виробах може легко бути вирішена застосуванням процесу анодного травлення в ванні наступного складу (табл.3).

Таблиця 3. Склад електроліту електрохімічного анодного травлення

№	Найменування хімікатів	Формула	Робоча концентрація г/л	Густина струму А/дм ³	Температура °С
1	Кислота хлоридна	HCl	50-70	1,5-3,0	15-35
2	Кислота сульфатна	H ₂ SO ₄	100-150		
3	Препарат «катапін»	-	3-5		

Технологія цинкування гартованих виробів в лужних електролітах була успішно реалізована в цеху 23 київського ДП заводу «Генератор».

Література

[1] Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. ГОСТ 9.303-84 М.: Издательство стандартов. Дата введения – 2002. - 45с.

[2] Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. ГОСТ 9.305-84. М. :Издательство стандартов. Дата введения – 2002. -105с.

[3] Бочвар А.А.. Металловедение. М.: Государственное научно-техническое издательство, 1956, - 495с.

[4] Технічна електрохімія. Підручник для ВНЗ за напрямком: «Технічна електрохімія»/ наочно технічний університет «Харківський політехнічний інститут» - Харків: Прапор. 2002 / А.К. Горбачов за редакцією доктора технічних наук професора Б. І. Байрачного – 254с.

[5] Добавка ДХТІ-150 .Блескообразователь щелочной .[Электронный ресурс]-Режим доступа :<https://cherkassy.flagma.ua/dhti-150-bleskoobrazovatel-shchelochnoe-2309352.html>

[6] Слабокислый электролит.Блескообразователь для слабокислого цинкования. [Электронный ресурс]-Режим доступа<https://ugreaktiv-galvanika.ru/magazin-2/product/zylite-1160-additive-bleskoobrazovatel-dlya-slabokislogo-cinkovaniya>