JUSTIFICATION OF ELECTROLYT SELECTION AND CALCULATION OF MATTED ZINCING MODE FOR THE DETAILS OF NOT COMPLICATED PROFILE

Babyuk N.V., Barsukov V.Z.

Kiev National University of Technologies and Design, *Kyiv, Vulitsa Nemirovich-Danchenko, 2, 01011*

The general evaluation of the problem is described, the urgency of the work is substantiated, its scientific novelty and practical value are characterized, the purpose and tasks of the work are formulated.

Comparison of advantages and disadvantages for different types of galvanizing electrolytes, analysis and evaluation of which was performed on the basis of literature data and by consulting with 10 experts in the field of electroplating (method of collective expert evaluation). Studied and generalized researches of practitioners, which can be applied for the reasonable choice of electrolyte of matte galvanizing of details.

The calculation formulas are given, the basic modes of electrolysis and the calculations of the processing time of the part are performed for a specific detail not very complex profile, operating in operating conditions between light and medium, in a dry atmosphere of temperate climate, with a given coating thickness.

Keywords: galvanizing electrolytes, corrosion protection, electrolysis mode, matte finish.

ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ЕЛЕКТРОЛІТУ І РОЗРАХУНОК РЕЖИМУ МАТОВОГО ЦИНКУВАННЯ ДЕТАЛЕЙ НЕСКЛАДНОГО ПРОФІЛЮ

Бабюк Н.В., Барсуков В.З.

Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, вулиця Немировича-Данченка, 2, 01011

Руйнування металів внаслідок фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем призводить до значних економічних проблем. Корозія завдає значних матеріальних втрат через руйнування металевих частин машин та конструкцій, корпусів кораблів, іншої військової та народногосподарської техніки. Щорічні глобальні світові втрати від корозії металів становлять близько 20% від їх видобутку.

Цинкове покриття сьогодні дуже розповсюджено в сучасній техниці. Висока ступінь чистоти електрохімічно нанесеного цинку, хімічна стійкість, низька витрата цинку та хороші механічні властивості (еластичність, сильна адгезія до металевої основи) роблять покриття практично незамінними. Важливою перевагою цинкових покриттів є низька вартість металу порівняно з більшістю інших.

Постановка завдання

Для нанесення цинку використовують як прості, так і складні електроліти. Прості електроліти бувають сульфатними, хлоридними, бор фторидними. Комплексні електроліти складаються з монолітних (ціанідні, амінокомплексні, пірофосфатні) та полілігандних (на основі пірофосфатно-аміачних комплексів). Завдання полягає в обґрунтованому вибору складу електроліту і розрахунку режиму матового цинкування деталей не дуже складного профілю для середніх умов експлуатації.

Результати досліджень

Для кращого відбору електролітів були вивчені і узагальнені дослідження вчених, проведені аналітичні дослідження процесу цинкування.

Сульфатний електроліт цинкування містить головний компонент $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, для підвищення електропровідності сульфат натрію, як буферну добавку – $Al_2(SO_4)_3$, а в якості поверхново-активної речовини (ПАР) – декстрин..

Виділення цинку та водню проходить на катоді. Підлуговування розчину усувається сульфатною кислотою, що утворюються при гідролізі сульфату алюмінію. Замість $Al_2(SO_4)_3$ можна використовувати алюмокалієві квасці. При утворенні великої кількості гідроксиду алюмінію розчин починає мутніти, що говорить про потребу додавання сульфатної кислоти.

Процес розчинення анодів з цинку зазвичай проходить без перешкод.

Для деталей простого профілю звичайно використовують сульфатний електроліт, підігрівання якого зменшує розсіювальну здатність та послаблює структуру осадів.

Фільтрувати і перемішувати електроліт потрібно тоді, коли густина струму становить більше ніж 2 А/дм^2.

Метали – домішки, що електропозитивніші за нітрити та цинк, при відновленні в межі граничної густини струму стимулюють утворення порошкових чи губчастих покриттів.

Склад сульфатного електроліту (г/л) [1]:

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - 200…300,

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ - 30,

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 50…100.

Процес ведеться при 18…25 °С і при pH 3,5…4,5. Густина струму у ваннах, що перемішуються складає 2…10 *А/дм*^{2} і вище.

Якщо порівняти *хлоридний електроліт* з сульфатним, то перший володіє кращою розсіювальною здатністю, проте є агресивним до складових устаткування через високий вміст йонів хлору [1].

Розроблена і вже успішно випробувана у виробництві з добрими відгуками нова двухкомпонентна блискоутворююча добавка для слабокислих електролітів цинкування «ЭКОЛ-цинк-БСК-А» і «ЭКОЛ-цинк-БСК-Б», що володіє гарними декоративними властивостями [2].

Основна добавка – «ЭКОЛ-цинк-БСК-А». При додаванні в електроліт цієї добавки (30-50 мл/л) утворюється світле напівблискуче покриття. Добавка А дозволяє розширити зону високої густини струму на покритті, уникнути дефектів та отримати пластичне цинкове покриття, а також стабілізувати електроліт для подальшого введення добавки Б.

В разі необхідності отримання блискучого покриття вводиться добавка «ЭКОЛ-цинк-БСК-Б». При її введенні в електроліт (0,5 - 2 мл/л) отримуємо дзеркально – блискуче покриття. Добавка Б дозволяє також розширити зону отримання якісного покриття в низькій області струму.

Склад слабокислого електроліту з добавками А і Б (*г/л*) [2]:

$ZnCl_2$	40-50,
KCl	150-200,
H_3BO_3	25-30,
ЭКОЛ-цинк-БСК-А	30-50,
ЭКОЛ-цинк-БСК-Б	0,5 – 2,0.

Нанесення цинку з *ціанідного електроліту* (головна складова – комплексна сіль $Na_2[Zn(CN)_4]$), потребує великої енергії активації, що призводить до високої поляризації. Проте осадження проходить рівномірно, а отримані осади – дрібнозернисті.

При значному вмісті іону CN^- вихід за струмом різко знижується і метал розподіляється краще.

Недоцільно цинкування сталевих деталей з межею міцності до 1400МПа, так як через наводнення у основи знижується пластичність і зростає крихкість металу.

Під час приготування ціанідного електроліту та роботи з ним випарюється синильна кислота, яка є токсичною, що являється головним недоліком такого електроліту.

Непостійність складу електроліту пояснюється зменшенням цинкової солі, що виникає через можливість анодів пасивуватися та розчинятися в лузі та середовищі ціаніду. Через взаємодію з вуглекислим газом розчин перемішувати не можна.

Ціанідний електроліт має наступний склад (*г/л*) [3]:

ZnO	-	40…45,
NaCN	-	80…85,
NaOH	-	40…60.

Електроліз проводять при 18…40 °С. Катодна густина струму 1…4 А/дм^2 і вихід за струмом 70…80 %.

Для покриття деталей складних профілей використовують у промисловості саме ціанідний електроліт, приділяючи особливу увагу техниці безпеки.

В амміакатних електролітах, розсіювальна здатність яких є вище за простий, але меншою ніж за ціанідний, Zn знаходиться у вигляді комплексного катіона.

Розчинення анодів відбувається при густині струму, яка дорівнює катодний, причому процес супроводжується високим виходом за струмом.

Цинкатні електроліти складаються із комплексної солі цинку $K_2Zn(OH)_4$ або $Na_2Zn(OH)_4$ та вільного луга KOH і NaOH.

Цинк у цинкатному електроліті існує у вигляді іонів $Zn(OH)_4^{2-}$, в свою чергу на катоді відновлюються в основному частки $Zn(OH)_3^-$ і $Zn(OH)_2$.

Якщо в ці електроліти не додавати ніяких домішок , то навіть при не значних густинах струму із розчина будуть виділятися осади цинку у вигляді губки. Для отримання компактного осаду цинка до цинкатного електроліту додають 1…4 г/л поліетиленіміну або поліетилен-поліаміну при значних показниках густині катодного струму [4].

Досить значний вихід металу до 100% із в цинкатних електролітів мало залежить від показників електролізу. Мала катодна поляризація зумовлює отримувати осад із електроліта крупнокристалічної структури та нерівномірною товщиною покриття.

В цинкатних електролітах на катоді переважає концентраційна поляризація, завдяки чому показники густини струму будуть зростати з підвищенням температури та концентрації Zn. Концентрація Zn в розчині електроліту має вирішальний вплив на розподіл металу на катоді рівномірним шаром.

Для стабільного розчинення анодів із цинку концентрація вільного лугу повинна бути більше чим вище концентрація цинку у розчині. Оптимальне співвідношення концентрації лугу до концентрації цинку складає 9…10 (у г-екв/л). При менших показниках електропровідність електроліту зменшується і

$Zn(OH)_2$ випадає в осад. Вищий показник концентрації вільного лугу зменшує вихід процесу, аноди розчиняються , а покриття отримуються у вигляді губки.

В цинкатних електролітах поляризація анода невелика та майже не залежить від сполук розчину до певної густини струму. Якщо густина струму досить значна, то це викликає пасивацію аноду. Значення потенціалу анода стає більш позитивним.

При додаванні в електроліт солей ртуті ,олова та свинцю в невеликій кількості досягається покращення осадів із цинкатних ванн.

$$2Zn + Sn^{4+} \rightarrow 2Zn^{2+} + Sn.$$

Присутність солей ртуті, олова та свинцю підвищує розсіювальну здатність електролітів із-за низької густини струму [5].

Ми протестували цинкатний електроліт наступного складу (*г/л*):

ZnO	-	5,
NaOH	-	65,
Na_2SnO_3	-	0,3.

Процес проводили при 20…25 С. Катодна густина струму 2 А/*дм*^{2}. Визначений в експериментах вихід за струмом складає 98%, якість покриття – цілком задовільна.

Порівняльна оцінка для різних типів електролітів цинкування наведені в таблиці 1, аналіз та оцінка яких виконувалася на основі літературних даних [1-6] і шляхом консультування з 10 фахівцями в галузі гальванотехніки (метод колективних експертних оцінок). Опитування проводилося по методу інтерв'ю, експерти побажали залишитися анонімними. Питання стосувалися як показників властивостей електролітів, так і їх вагомості (максимального балу). Остаточна оцінка визначалася як середнє арифметичне значення індивідуальних відповідей і наведена в таблиці 1. Коефіцієнт варіації оцінок, який дорівнює відношенню стандартного відхилення до середнього значення

$$c_v = \frac{SD}{M} \cdot 100\%$$

склав 11,5 %, що є цілком задовільним для прийняття рішення (нормативне значення від 10 до 20%).

Таблиця 1. Усереднена порівняльна оцінка різних електролітів цинкування

Властивості електролітів	Максимальний бал	Аміакатні	Прості	Цинкатні	Ціанідні
Позитивні					
Стійкість до температури	4	1	1	1	4
Невибагливість в підготовці поверхні	9	1	1	4	9
Здатність крити сталь	9	3	3	2	3
Розсіювальна здатність	4	6	1	1	8
Вихід за струмом	4	4	4	4	4
Легкість очищення	4	1	1	1	2
Гранично - допустима концентрація	4	4	4	4	2
Сума		**20**	**15**	**17**	**32**
Негативні					
Воднева крихкість	-4	-2	-1	-2	-4
Токсичність	-4	-2	-1	-1	-4
Вартість експлуатації	-2	-1	-1	-1	-2
Затрати на нейтралізацію	-9	-2	-1	-2	-9
Агресивність до сталі	-4	-4	-4	0	-4
Сума		**-11**	**-8**	**-6**	**-23**
Загальна оцінка		**9**	**7**	**11**	**9**

Згідно аналізу можна зробити висновок, що для цинкування деталей не дуже складного профілю доцільно використовувати *цинкатний* електроліт.

Розрахунок часу обробки поверхні деталей при заданій товщини покриття

Розглянемо вибір режимів електролізу на прикладі деталі для касового апарату (Рис. 1)

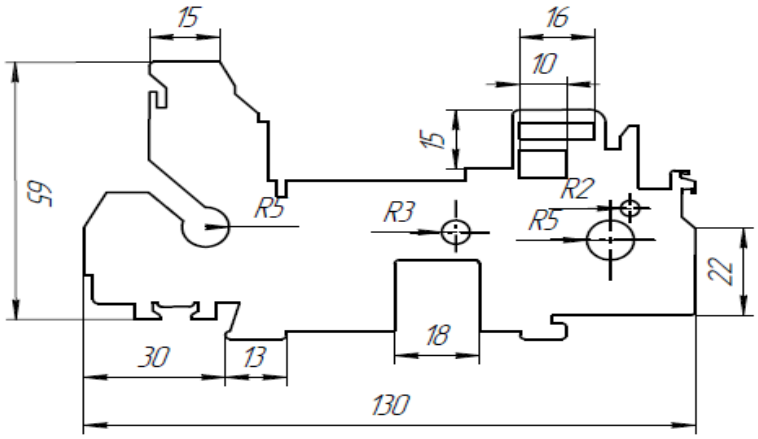

Рис. 1. Ескіз деталі для касового апарату

Виріб для цинкування застосовується в банківсько - платіжному терміналі. Термінал використовується для оплати послуг, видачі готівки. Деталь виготовляється із вуглецевої сталі Ст10. Деталі виготовляються на гибочно пробивному пресі,шляхом гнуття та пробивки отворів. Після виготовлення деталь не проходить термообробку тому, що виготовлена з низьковуглецевої сталі.

Габаритні розміри деталі 70х1х110мм. Площа поверхні 1,2 дм^2. Маса виробу 50г.

Профіль деталі призначений для середніх умов (відповідно до ГОСТ 9.303-84), а саме відсутність опалення приміщень, відсутність опадів. Робоча температура складає від -60 до 60 ° С, вологість (95 ± 3)% від + 30 ° С

Виріб виготовляється по третій категорії (ГОСТ 15150-69): для використання в приміщеннях із природною вентиляцією без штучно регульованих кліматичних умов, де коливання температури та вологості у повітря істотно менші, наприклад в бетонних приміщеннях.

Вибір товщини покриття в залежності від умов експлуатації та застосування може проводитися згідно с ГОСТ 9.307-89 ЕСЗКС у відповідності до табл. 2 [6].

Таблиця 2. Залежність товщини цинкового покриття від умов використання та профілю виробу

Умови використання	***Товщина покриття, мкм***	***Профіль використання***
Легкі	3 … 6	Різьбові деталі для кріплення із кроком до 0,4 мм
Легкі	6 … 9	Деталі приладів, верстатів
Середні, жорсткі	9 …12	Різьбові деталі для кріплення із кроком до 0,4 мм
Середні	15… 18	Захист від корозії різних деталей
Середні, жорсткі	24 … 30	
Жорсткі, дуже жорсткі	36 … 42	

Будемо вважати, що контрольно-касові апарати з даною деталлю працюють в умовах експлуатації не гірших, ніж в граничних між легкими і середніми, при не забрудненої газами сухій атмосфері помірного клімату. Тому у відповідності з даними Табл. 2, ГОСТ 9.307-89 ЕСЗКС обираємо товщину покриття деталі δ=12 мкм.

Визначимо середню товщину покриття δ_n з урахуванням наступних обробок:

$$\delta_n = \delta \cdot k + \delta_{зн},$$

де k – коефіцієнт, що враховує нерівномірність покриття (межі 1.1 - 1.4). Для деталі не складного профілю приймемо рівним $k \approx 1{,}1$.

δ= 12 мкм – обрана товщина покриття, мкм;

$\delta_{зн}$=0 – товщина покриття, що знімається при наступних обробках, мкм;

$$\delta_n = 12 \cdot 1{,}1 + 0 \approx 13 \text{ мкм},$$

Час обробки однієї завантажувальної підвіски обчислюється за формулою:

$$\tau = \tau_m + \tau_{об}$$

де τ_m - час обробки деталей у ванні:

$$\tau_m = \frac{\delta_n \cdot d_м \cdot 60 \cdot 10^{-2}}{B_c \cdot k_{e/x} \cdot i_к}.$$

Тоді

$$\tau_m = \frac{13 \cdot 7{,}133 \cdot 60 \cdot 10^{-2}}{0{,}95 \cdot 1{,}22 \cdot 2}$$

$$\tau_m = 24 \text{ хв}$$

де $i_к = 2 \ A/дм^2$ – середня катодна густина струму [7];

$\delta_n = 10 \ мкм$ – товщина покриття;

$d_м = 7{,}133 \ г/см^3$ – густина металу покриття [7];

δ_n = 12 мкм– товщина покриття;

$k_{e/x} = 0{,}122 \ г/(А \cdot год)$ – електрохімічний еквівалент [8];

$B_c = 0{,}95$ – катодний вихід за струмом [8];

$\tau_{об}$ = 2 хв– час обробки деталей

$$\tau = 24\text{хв} + 2\text{хв} = 26\text{хв}.$$

Таким чином, наведені розрахунки і вибрані параметри процесу електролізу в рекомендованому цинкатному електроліті дають змогу оцінити час обробки деталі для заданої товщини покриття.

Висновки.

1. По результатах оцінювання, проведеного з урахуванням переваг і недоліків різних електролітів, найбільш ефективними для покриття деталей невеликих розмірів можна вважати цинкатні електроліти.

2. Для конкретної деталі не дуже складного профілю при заданій товщині покриття наведені розрахункові формули, задані основні режими електролізу і виконані розрахунки часу обробки деталі.

Подяка

Автори вдячні проф., д.т.н. Лінючевій О.В. і доц., к.т.н. Ущаповському Д.С. за допомогу і цінні консультації при виконанні роботи.

Література

[1] Yakymenko, H. Ya., Artemenko, V. M. (2006). Tekhnichna elektrokhimiya. Ch.III Halvanichni vyrobnytstva [Technical electrochemistry. Ch.III Galvanic manufactures]. Kharkiv: NTU «KhPI» 2006.– 272 s [in Ukrainian].

[2] Bliskoutvoryuyuchi dobavki [Shine-forming additives]OOO «EKOL» https://ecol.co.ua/ru/main/[in Ukrainian]

[3] Galvanicheskie pokrytiya v mashinostroenii: [Electroplating in mechanical engineering:] Spravochnik: V 2 Vol / Pod. red. M.A. Shlugera. – M.: Mashinostroenie, 1985.- 240 s. [in Ukrainian].

[4] Gamburg Yu.D. Galvanicheskie pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu [Electroplated coatings. Application Guide] – Moscow «Tekhnosfera», 2006 – 216 s. [in Ukrainian].

[5] Kudryavtsev N.P. // Elektrokhimicheskie pokrytiya metallami. [Electrochemical coating with metals] M.: Chemistry. 1979.-351 s. [in Ukrainian].

[6] Galvanotekhnika. Proektuvannya galvanichnikh virobnitstv [Electroplating. Projectvannya galvanic virobnitsv:]/ O.V. Linyucheva, L.A. Yatsyuk, T.I. Motronyuk, O.I. Buket, S.V. Frolenkova – Kiïv: KPI im. Igorya Sikorskogo», 2017. – 147 s[in Ukrainian].

[7] Spravochnik khimika. [Handbook of a chemist] – T.3. – M.–L.: Chemistry, 1964. – 705 s [in Ukrainian]

[8] Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin. [A quick reference to physico-chemical quantities] Izdanie devyatoe / Pod red. A.A. Ravdelya i A. M. Ponomarevoy. – Spb.: Spetsialnaya Literatura, 1998. – 232 s. [in Ukrainian]