

УДК 544.6.018

ВПЛИВ НОВИХ ОРГАНІЧНИХ БЛИСКОУТВОРЮЮЧИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕС ЦИНКУВАННЯ З ЗАСТОСУВАННЯМ ЦИНКАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**Товарницький О. Я., Кислова О. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Порівняти склад цинкатних електролітів та технічні характеристики утворених покриттів, особливості електрохімічного нанесення покриття, узагальнити їх переваги та недоліки. Дослідити вплив нових блискоутворюючих добавок на якість утворених покриттів.

Методика. Порівняльний аналіз літературних даних щодо залежності якості та характеристик покриття, технологічних особливостей процесу гальванічного цинкування від хімічного складу електроліту.

Результати. Серед сучасних електролітів, які використовуються для нанесення цинкового покриття гальванічним способом в умовах промислового виробництва, певні переваги мають цинкатні електроліти. Вони не отруйні, прості за складом, недорогі та дають високий вихід за струмом. Застосування нових органічних блискоутворюючих добавок (поліаміни та їх похідні, ароматичні альдегіди і кетони, сульфурвмісні сполуки, модифіковані нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки) значно покращує технічні характеристики процесу електрохімічного нанесення цинкового покриття та якість готової продукції.

Наукова новизна. Завдяки застосуванню нових блискоутворюючих добавок цинкатні електроліти набувають покращених властивостей та розширюють можливості даного процесу. Сучасні цинкатні електроліти характеризується високою здатністю до розсіювання, є екологічно безпечними, утворюють рівномірні та високоякісні покриття, стабільні в роботі, покращують технологічні умови проведення електролізу.

Практична значимість. Застосування нових блискоутворюючих добавок в складі цинкатних електролітів є економічно вигідним внаслідок зниження температури проведення процесу та зменшення витрат на очищення стічних вод від стійких органічних комплексних сполук.

Ключові слова: гальванічне цинкування, електроліти кислотні, лужні, цинкатні, блискоутворюючі добавки

Основними конструкційними матеріалами для сучасної промисловості є метали та сплави на їх основі. Корозія навіть окремих елементів конструкцій знижує ефективність її використання і може зробити повністю непридатною для застосування. Для захисту металів від корозії найпоширенішим способом є нанесення захисних металевих покриттів [1].

Широкого застосування набули цинкові покриття (до 70% від загального обсягу). Цинкування перешкоджає проникненню кисню та інших агресивних речовин вглиб металу завдяки утворенню на його поверхні тонкої захисної плівки. Відомо, що цинк в

більшості агресивних середовищ має негативніший потенціал ($E = -0,76$ В), ніж залізо ($E = -0,44$ В). Тому крім механічного захисту від корозії може забезпечувати і електрохімічний. Цинкові гальванічні покриття характеризуються значною твердістю та зносостійкістю. Від складу електроліту, який використовується в процесі електролізу, залежить якість покриття, його фізико-механічні властивості, продуктивність процесу осадження, експлуатаційний строк придатності електроліту та його стабільність, механізм, екологічна безпека. Тому для вибору електроліту потрібно враховувати всі фактори в комплексі [2].

Сучасні електроліти цинкування можна розділити на дві великі групи: 1) *прості та складні кислі електроліти* (хлоридні, сульфатні, борфтористоводневі, пірофосфатні); 2) *лужні електроліти* (ціанідні, аміакатні, цинкатні), до складу яких цинк входить у вигляді комплексних катіонів або аніонів [2].

Кислі електроліти є стійкими за складом, нетоксичні, допускають застосування високих густин струму, характеризуються високою швидкістю осадження та криючою здатністю, проте мають низьку розсіювальну здатність, що призводить до утворення неміцних та нерівномірних за товщиною покриттів. При використанні комплексних лужних електролітів спостерігається підвищене розсіювання іонів, зростання виділення водню і густини струму. Застосування таких електролітів дає можливість одержання рівномірних і високоякісних покриттів на деталях будь-якого рівня складності [3]. Проте комплексні ціанідні електроліти є токсичними, їх склад постійно треба контролювати. Аміакатні електроліти цинкування стійкі в роботі, характеризуються високою розсіювальною здатністю, проте склад комплексних йонів дуже залежить від рН середовища.

Цинкатні електроліти нетоксичні, прості за складом і стабільні в роботі. За основними технологічними показниками (розсіююча здатність, швидкість осадження, допустимі густини струму), за якістю одержуваних покриттів (утворюються нерівномірні за товщиною покриття), безціанідні електроліти поступаються ціанідним і слабкокислим, проте при наявності певних поверхнево-активних речовин ці недоліки усуваються. Серед переваг даних електролітів слід зазначити їх нетоксичність, простий склад, невисоку ціну та високий вихід за струмом. Однак схильність до утворення губчастих осадів при низьких температурах і необхідність нагрівання обмежують застосування цих електролітів у виробничих умовах [2, 3]. Дослідження та застосування

нових блискоутворюючих добавок дає можливість підвищити ефективність цинкатних електролітів, знизити температуру та покращити якість покриттів.

Постановка завдання

Дослідити особливості процесу нанесення цинкового покриття гальванічним методом з застосуванням цинкатних електролітів різного складу, обрати оптимальний електроліт для гальванічного цинкування, з'ясувати вплив компонентів електролітів на процес осадження та якість утворених покриттів.

Результати досліджень

При порівнянні властивостей кислих, ціанідних і безціанідних електролітів цинкування вдалося встановити, що цинкатні електроліти в ряді випадків можуть замінити отруйні ціанідні електроліти при обробці виробів складного профілю. Чим складнішим є профіль виробу, тим меншою повинна бути концентрація цинку, особливо у ваннах, що працюють з перемішуванням електроліту. У цинкатних електролітах цинк знаходиться у вигляді комплексних аніонів ZnO_2^{2-} , $[Zn(OH)_4]^{2-}$, які утворюються при розчиненні оксиду цинку в надлишку натрій гідроксиду [4]. Склад деяких електролітів і режим осадження наведені в таблиці.

Таблиця

Склад цинкатних електролітів та режим проведення електролізу

Компоненти та режим	Концентрація, г/л			
	1	2	3	4
Компоненти:				
Цинк оксид	12–20	10–20	10–17	10–14
Натрій гідроксид	100–150	100–200	100–120	110–140
Поліетиленполіамін	1–3	–	–	–
Тіосечовина	–	–	–	–
Полісульфон (20%)	0,5–0,8	–	–	–
Нітрогенвмісні гетероцикли	–	2–6	9–11	–
Знежирювач	–	–	–	12–20
Режим:	–	–	–	–
Температура, °С	18–25	18–25	20–30	15–35
Катодна густина струму, А/дм ²				
без перемішування	1–2	1–4	1–4	0,5–1,5
при перемішуванні	–	5–6	–	–
Вихід за струмом, %	85–90	85–90	85–90	85–90

Електроліти № 1 і № 2 забезпечують отримання світлих напівблискучих осадів без обмеження їх товщини. Електроліти № 3 і № 4 є електролітами блискучого

цинкування, їх рекомендується застосовувати для захисно-декоративних цілей при товщинах до 15 мкм, щодо штампованих або механічно оброблених деталей.

Модифікація електролітів відбувається шляхом розробки нових композицій органічних блискоутворюючих добавок, що поліпшують розсіюючу та криючу здатність, декоративний вигляд покриття: поліаміни та їх похідні, ароматичні альдегіди і кетони, сульфурвмісні сполуки, модифіковані нітрогенвмісні гетероциклічні сполуки (ванілін, анісовий альдегід, піперонал, полівініловий спирт і ін.). Це дозволяє отримувати рівномірні блискучі цинкові покриття в діапазоні 0,1-6,0 А/дм² при нижчих температурах 15-30°C [2]. Серед запатентованих в різних країнах блискоутворюючих добавок можна назвати:

- 1) Композиційну суміш: анісовий альдегід – 0,1 г/л, ванілін – 0,1 г/л, полівініловий спирт – 0,1 г/л, тіосечовина – 0,2-0,5 г/л, продукт реакції імідазолу і епібромгідрину (мольне співвідношення 1: 1) з Na – сіллю нікотинової кислоти 8-12 мл/л (фірма «Електробрайт ГмБХ ко, КГ» (ФРН). З цього електроліту можна осаджувати блискучі цинкові покриття товщиною 30-50 мкм, які не відшаровуються при експлуатації за високих температур (150-180 °С). Електроліт стабільний протягом багатьох місяців [3].
- 2) Продукт реакції 2-метилімідазолу і морфоліну з формальдегідом та епіхлоргідрином (або гліцеринхлоргідрином) (фірма «Лаігбайн пфанхаузер верке АГ» (ФРН)). Можна застосовувати спільно з відомими блискоутворювачами як для цинкатних, так і для ціанідних електролітів, що дозволяє розширити діапазон робочих густин струму [3].

Оскільки саме блискоутворюючі добавки впливають на параметри електроосадження і якість цинкових покриттів, необхідний постійний контроль за їх вмістом у ванні (проводиться в комірці Хулла для експрес-тестування електролітів для гальванічних покриттів). Недостатній вміст добавки обумовлює утворення матового покриття та знижує розсіювальну здатність електроліту. Передозування веде до зростання внутрішніх напружень, підвищення крихкості, зниження виходу металу за струмом. Органічні комплексоутворювачі, які використовували раніше, утворювали стійкі хелатні комплекси, що важко підлягали переробці при очищенні стічних вод [4].

При виборі оптимальних умов цинкування з цинкатних електролітів слід враховувати високий ступінь залежності виходу за струмом цинку від густини струму. Робоча густина струму, як правило, не повинна перевищувати 2-3 А/дм² при цинкуванні

на підвісках в стаціонарних ваннах і 0,5-1 А/дм² – в барабанах і дзвонах. У цих випадках швидкість осадження становить 0,2-0,3 мкм /хв і 0,05-0,1 мкм /хв [3].

Допустима анодна густина струму складає 0,8-1 А/дм². Шкідливими домішками є солі Cu, Ni, Pb, Fe, що входять до складу технічного лугу і здатні значно погіршувати якість покриття. Домішки важких металів осаджують додаванням в електроліт сульфиду натрію [4].

Висновки

Кожний з електролітів цинкування має свої переваги та недоліки. Тому вибір певного електроліту для процесу блискучого цинкування визначається багатьма чинниками. Перспективними комплексними електролітами для гальванічного цинкування є цинкатні електроліти. Модифікація електролітів відбувається шляхом розробки нових композицій органічних поверхнево-активних та блискоутворюючих добавок, що поліпшують розсіюючу та криючу здатність, декоративний вигляд покриття: поліаміни та їх похідні, ароматичні альдегіди і кетони, сульфурвмісні сполуки, модифіковані нітрогеновмісні гетероциклічні сполуки (ванілін, анісовий альдегід, піперонал, полівініловий спирт і ін.). Це дозволяє отримувати рівномірні блискучі цинкові покриття при температурі до 30°C.

Список використаних джерел

1. Кутий О. І. Гальванотехніка: Монографія. – Львів: видавництво нац. Університету «Львівська політехніка», 2004. – 236 с.
2. Сайт «Справочник химика»: Химия и химическая технология [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chem21.info/1695605>
3. Сайт «Все о металлургии». [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://metal-archive.ru/cinkovanie>
4. Антонюк В. С. Покриття у приладобудуванні: монографія / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко – Київ : НТУУ «КПІ». Вид-во «Політехніка». 2016. – 360 с.

References

1. Kutyi O.I. (2004). *Halvanotekhnika: Monohrafiia*. [Galvanotechnics: monograph]. Lviv:NU«Lvivska politekhnika» [in Ukrainian].
2. Sayt «Spravochnik khimika»: *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Site «Chemist Handbook»: Chemistry and Chemical Technology]. Retrieved from: chem21.info/1695605 [in Russian].
3. Sayt «Vse o metallurgii» [Site «All About Metallurgy»]. Retrieved from: <http://metal-archive.ru/cinkovanie> [in Russian]
4. Antonyuk, V.S., Tymchyk, H.S. & Bondarenko Yu.Yu. (2016). *Pokryttya u pryladobuduvanni: monohrafiya* [Coatings in instrument making: monograph]. Kyiv: NTUU «KPI», «Politekhnika» [in Ukrainian]

Tovarnitsky Oleg
olegtov96@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design

Kislova Olga
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0223-1860>
kievkislova@gmail.com
Kyiv National University of
Technologies and Design

Влияние новых органических блескообразующих добавок цинкатных электролитов на процесс цинкования

Товарницький О. Я., Кислова О. В

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Сравнить состав цинкатных электролитов и технические характеристики полученных покрытий, особенности электрохимического нанесения покрытия, обобщить их преимущества и недостатки. Исследовать влияние новых органических блескообразующих добавок на качество покрытий.

Методика. Сравнительный анализ литературных данных о зависимости качества и характеристик покрытия, технологических особенностей процесса гальванического цинкования от химического состава электролита.

Результаты. Среди современных электролитов, которые используются для нанесения цинкового покрытия гальваническим способом в условиях промышленного производства, определенные преимущества имеют цинкатные электролиты. Они не ядовиты, простые по составу, недорогие и дают высокий выход по току. Применение новых органических блескообразующих добавок (полиамины и их производные, ароматические альдегиды и кетоны, сульфурсодержащие соединения, модифицированные азотсодержащие гетероциклические соединения) значительно улучшают технические характеристики процесса электрохимического нанесения цинкового покрытия и качество готовой продукции.

Научная новизна. Благодаря применению новых блескообразующих добавок цинкатные электролиты приобретают улучшенные свойства и расширяют технологические возможности данного процесса. Современные цинкатные электролиты характеризуются высокой способностью к рассеянию, являются экологически безопасными, образуют равномерные и высококачественные покрытия, стабильные в работе.

Практическая значимость. Применение новых блескообразующих добавок в составе цинкатных электролитов является экономически выгодным вследствие снижения температуры проведения процесса и уменьшения затрат на очистку сточных вод от стойких органических комплексных соединений.

Ключевые слова: гальваническое цинкование, электролиты кислотные, щелочные, цинкатные, блескообразующие добавки

The influence of new organic brightening additives of zincate electrolytes on the galvanizing

Tovarnitsky O. Ya., Kyslova O. V.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. Compare the composition of zincate electrolytes and the technical characteristics of the resulting coatings, the features of electrochemical coating, summarize

their advantages and disadvantages. Investigate the effect of new organic brighteners on coating quality.

Methodology. *A comparative analysis of literature data on the dependence of the quality and characteristics of the coating, technological features of the galvanizing process on the electrolyte chemical composition.*

Findings. *Among modern electrolytes that are used for zinc plating in a galvanically in industrial production, zinc electrolytes have certain advantages. They are not toxic, simple in composition, inexpensive and give a high current efficiency. The use of new organic bright-forming additives (polyamines and their derivatives, aromatic aldehydes and ketones, sulfurous compounds, modified nitrogen-containing heterocyclic compounds) significantly improve the technical characteristics of the electrochemical zinc coating process and the quality of the finished product.*

Originality. *Thanks to the use of new bright-forming additives, zincate electrolytes acquire improved properties and expand the technological capabilities of this process. Modern zincate electrolytes are characterized by high dispersibility, are environmentally friendly, form uniform and high-quality coatings, stable in operation.*

Practical value. *The use of new bright-forming additives in the composition of zincate electrolytes is economically advantageous due to a decline of the process temperature and a decrease in the cost of wastewater treatment from persistent organic complex compounds.*

Keywords: *galvanizing, zinc coating electrolytes acidic, alkaline, zincate, bright-forming additives*