



УДК 669.587

## PROGRESSIVE ZINCING ELECTROLYTES ПРОГРЕССИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЦИНКОВАНИЯ

**Kryukova E.A. / Крюкова Е.А.***s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0001-8638-3580

**Korobkova M.V. / Коробкова М.В.***Kyiv National University of Technologies and Design,**Kyiv, Nemyrovycha-Danchenka, 2, 01011**Киевский национальный университет технологий и дизайна,**Киев, Немировича-Данченка, 2, 01011*

**Аннотация. Цель:** провести литературный обзор отечественных и зарубежных источников информации по тематике посвященной процессу электролитического цинкования и особенностям проведения процесса.

**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.

**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.

### Вступление.

Металлические конструкции, оборудование заводов и фабрик, детали заводов и машин, а также других металлических изделий должны быть долговечны. Для этого, кроме механической прочности, все изделия должны обладать химической стойкостью, и в первую очередь, должны быть защищены от атмосферной коррозии. Коррозия металлов наносит огромный вред народному хозяйству. Ежегодно в результате коррозии разрушаются многие тысячи готовых изделий. Особенно подвержены коррозии черные металлы, являющиеся основным материалом для изготовления различных конструкций, машин и многих предметов народного потребления. Установлено, что около 10% выплавляемых ежегодно чёрных металлов разрушается от коррозии.

Методы защиты черных металлов от коррозии многообразны. В технике широко используются лакокрасочные, химические и гальванические покрытия. Во многих случаях одновременно с защитой от коррозии поверхности изделия необходимо придать хороший внешний вид, для этого используют лакокрасочные покрытия. Кроме того, покрытие часто наносят для повышения износостойкости, для восстановления размеров деталей, утраченных в результате механического износа, для изменения электрических свойств поверхностного слоя деталей и других целей. В большинстве случаев для этих целей используются гальванические покрытия [1].

Борьба с коррозией начинается с выбора материала для создаваемого изделия, а также выбора защитного покрытия. Нанесение гальванических



покрытий является одним из эффективных методов защиты металлов от коррозии, повышения износостойкости и соответственно срока службы, надежности деталей машин и механизмов, приборов и радиоэлектронной аппаратуры, улучшения электрохимических характеристик многочисленных токопроводящих деталей. Гальванические покрытия значительно улучшают отделку различных металлических конструкций и изделий, придают им красивый вид. Требования к коррозионной стойкости могут изменяться в широких пределах в зависимости от назначения изделия, условий эксплуатации и планируемого срока службы. Однако наличие у материала высокой коррозионной стойкости при нужной комбинации других свойств является необходимым, но не достаточным критерием, которым должен руководствоваться инженер-конструктор. Его цель должна заключаться в выборе наиболее экономичной комбинации свойств.

### **Постановка задачи.**

Цинк относится к электроотрицательным металлам; его стандартный потенциал  $-0,786$  В. Загрязненный примесями других металлов цинк сравнительно легко растворяется в кислотах и щелочах. Химически чистый цинк растворяется в них медленно вследствие того, что водород, который при этом должен выделяться, имеет на цинке высокое перенапряжение. Реагирует цинк также с  $H_2S$  и сернистыми соединениями, образуя сернистый цинк. В сухом виде цинк почти не корродирует. Во влажном воздухе и воде, содержащем  $CO_2$  и  $O_2$ , он покрывается пленкой, состоящей из  $ZnCO_3$  и защищающей металл от дальнейшего разрушения. Скорость коррозии цинка составляет, мкм/год: 0,5 при чистой сухой атмосфере (пустыня); 1,0–1,5 – в сельской местности умеренного климата; до 5 в чистой влажной атмосфере тропиков; 6–8 в городе с атмосферой, загрязненной газами ( $SO_2$ ,  $H_2S$ ); до 20 в городе с особо загрязненной атмосферой; 4–20 в атмосфере приморья. Большое влияние на скорость коррозии цинка оказывает величина pH среды. В интервале pH 7–12 скорость коррозии цинка минимальна; она растет при отклонении от указанных значений [2].

Цинковые покрытия используются для защиты от коррозии деталей из стали для:

- климатических районов, эксплуатируемых в разной внешней атмосфере, в атмосфере промышленных районов (загрязненной  $SO_2$ ), в закрытых помещениях с умеренной влажностью или загрязненных газами и продуктами сгорания;
- соприкасающихся с пресной водой при температуре не выше  $60-70^{\circ}C$  (водопроводные трубы, питательные резервуары, предметы домашнего обихода);
- эксплуатация при температуре до  $300^{\circ}C$ ;
- контактирующих с топливами, содержащими сернистые соединения и маслами (бензобаки, бензопроводы, маслопроводы и др.).

Высокие защитные свойства цинкового покрытия в результате его анодного характера и низкая стоимость цинка объясняют широкое применение цинкования в различных отраслях промышленности.



Итак, вполне очевидна потребность в цинковых покрытиях, ведь оно занимает свою нишу в бытовой жизни человека. В этой связи была поставлена цель проанализировать современный рынок предоставления электрохимических услуг и определить, какой тип электролитов является актуальным в настоящее время среди производителей гальванических покрытий.

### **Результаты исследования.**

Цинкование проводят в простых (кислых, сернокислых, хлористых, борфтористоводородных) и сложных комплексных (цианистых, цинкатных, пирофосфатных, аммиакатных, аминокислотных с органическими аддендами и др.) электролитах.

Качество осадков и скорость их осаждения зависят от природы и состава электролитов, в значительной степени определяемых характером и степенью изменения катодных потенциалов. Чем больше катодная поляризация, тем более мелкозернистые и равномерные по толщине покрытия осаждаются на детали.

В кислых электролитах без специальных добавок катодная поляризация невелика, хотя осадки из кислых электролитов удовлетворительны по структуре, но менее равномерны по толщине слоя, чем из цианистых и других комплексных электролитов. Допустимая плотность тока и скорость осаждения в кислых электролитах могут быть значительно выше, чем в комплексных. Наиболее эффективны борфтористоводородные электролиты, так как они обладают высокими буферными свойствами. Кислые электролиты применяются главным образом для цинкования изделий простой формы (листы, ленты, проволоки, стержни, пластины и др.).

Осаждение цинка из цианистых электролитов происходит при высокой катодной поляризации, особенно при большом содержании свободного радикала  $CN^-$ . Осадки из цианистых электролитов получаются очень мелкозернистыми и равномерными по толщине, чем из кислых электролитов без специальных добавок. В цианистых электролитах выход металла по току ниже, чем в кислых электролитах, он снижается при повышении плотности тока (особенно резко при большом содержании свободного  $CN^-$ ), что способствует улучшению равномерности распределения металла на катоде. Допустимая плотность тока в цианистых электролитах, как правило, ниже, чем в кислых [3].

Цианистые электролиты применяют в промышленности для нанесения покрытий на детали разной формы – простых и сложных по конфигурации. В цианистых электролитах (без специальных добавок) происходит значительное наводнение стальных деталей, что приводит к резкому ухудшению их механических свойств после цинкования: уменьшается пластичность, увеличивается склонность стали к разрушению. Поэтому не допускается электролитическое цинкование в цианистых электролитах деталей, изготовленных из сталей с пределом прочности 1400 МПа и более. Большим недостатком цианистых электролитов является их токсичность, связанная с испарением синильной кислоты, как при работе самого электролита, так и при



его приготовления.

В пирофосфатных электролитах стационарные потенциалы выделения Zn на катоде имеют более отрицательные значения, чем в кислых электролитах. Повышенная катодная поляризуемость и снижение выхода Zn по току при увеличении плотности тока в этих электролитах обуславливают более равномерное распределение металла по катодной поверхности. Качество осадков в большой степени зависит также от pH, концентрации свободного  $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$  или  $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$  и температуры.

В аммиакатных электролитах Zn присутствует в виде комплексного аммиачного катиона  $Zn(NH_3)_n^{2+}$  (где  $n = 1 \div 4$  в зависимости от концентрации аммиака). Восстановление этих ионов протекает при более отрицательном потенциале, чем восстановление простых гидратированных ионов, но с повышением плотности тока катодный потенциал изменяется не столь резко, как в цианистых и пирофосфатных электролитах, а наклон поляризационных кривых меньше. Рассеивающая способность, аммиакатных электролитов выше, чем у простых кислых (без специальных добавок), но уступает рассеивающей цианистой способности. Аноды в аммиакатных электролитах растворяются в рабочем интервале плотности тока (равного катодному) с высоким выходом по току [4].

В последние годы в машиностроении для цинкования деталей из стали начали применять борфтористоводородный электролит, состоящий из 280-300 г борфтористоводородного цинка  $Zn(BF_4)_2$ ; 28-30 г борфтористоводородного аммония  $NH_4BF_4$ ; 28-30 г хлористого аммония  $NH_4Cl$  и 0,5-1,0 г солодового корня на 1 л воды. В состав электролита вводят  $HBF_4$  до получения кислотности  $pH = 1 \div 2$ . Этот электролит обеспечивает высокую интенсификацию процесса цинкования. Светлое, мелкокристаллическое плотное покрытие получают при режиме:  $t_{эл} = 35 \div 40^\circ C$  и  $D_k = 40 \div 50 A/дм^2$ .

При цинковании в качестве анодов применяют стержни (пластины), изготовленные из электролитического цинка Ц-0 или Ц-1. Цинковые электроды, интенсивно растворяясь, засоряют электролит, поэтому их помещают в холщовые чехлы.

Для повышения антикоррозионной стойкости оцинкованные детали подвергают осветлению и пассивированию. Посредством химической обработки в растворах солей хромовой кислоты на поверхности цинка создают тонкую (0,5-0,6 мк) хроматную пленку. Сущность процесса пассивирования состоит в восстановлении шестивалентного хрома на поверхности цинка. Установлено, что защитные свойства хроматных плёнок не снижаются при механическом повреждении (царапины) поверхности детали.

Известны комплексные электролиты цинкования. К ним относятся электролиты с органическими аддендами, такие как: этилендиаминовые, моноэтаноламиновые, триэтаноламиновые, полиэтиленполиаминовые, гликолевые, трилонатные и другие.

Щелочные нецианистые, то есть цинкатные, электролиты в отличие от цианистых нетоксичны и более просты и устойчивы, чем цианистые. Катодная поляризация в цинкатных электролитах без специальных добавок выражается



сравнительно небольшой величиной и мало зависит от концентрации цинка и щелочи. Выход металла по току в интервале допустимых плотностей тока практически не изменяется и равняется примерно 95-98%. Все это вместе с дешевизной делает этот электролит наиболее удобным в применении для нанесения покрытий на стальные изделия [5].

#### **Заключение и выводы.**

В работе были рассмотрены существующие химические составы электролитов цинкования и проведен сравнительный анализ основных типов электролитов, которые получили наиболее широкое применение в современной электрохимической промышленности.

Сравнивая электролитические растворы цинкования с экологической точки зрения, можно заключить, что слабокислые электролиты опаснее цианидных. Это объясняется проблемой нейтрализации и утилизации технологических отходов производственных процессов. Цианидные соединения, которые образуются после цинкования, токсичны, но вопросы их обезвреживания успешно решаются. После оцинковки деталей в слабокислых аммонийных электролитах промывочные сточные воды содержат комплексные соединения аммония с железом, медью, хромом и другими металлами. Эти комплексы имеют крепкую химическую связь и при нейтрализации препятствуют выделению гидроксидов. Обезвреживание отходов после слабокислого процесса цинкования приводит к дополнительным затратам.

В результате сравнения было установлено, что современные электрохимические производства применяют в подавляющем большинстве кислые электролиты из-за их высокой рассеивающей способности и долговременной устойчивости.

#### **Литература:**

1. Вайнер Я.В., Дасоян М.А. // Устаткування гальванічних цехів. - М. - Л.: Машинобудування. 1971. - 296 с.
2. Вансовская К.М., Волянчук 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. 1985, 248 з іл.
4. Кудрявцев Н.П. // Електрохімічні покриття металами. М.: Хімія. 1979 - 351 с.
5. Дасоян М.А., Пальмская И.Я. // Устаткування цехів електрохімічних покриттів. - М.: Машинобудування. 1989 - 391 с.

**Abstract. 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.



**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.*

**Key words:** *zinc plating, electrolytes, current density, galvanic.*

Статья отправлена: 14.01.2022 г.

© Крюкова Е.А.