

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРОБОВАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ БЕСЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ НАНЕСЕНИИ ЦИНКОВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ



Г.И. Шайдурова,
доктор технических наук,
главный химик,
ОАО НПО «Искра»



И.Л. Васильев,
заместитель начальника
отдела,
ОАО НПО «Искра»

Осуществлены выбор и экспериментальное опробование бесцианистых электролитов цинкования. Рассмотрены результаты комплексных исследований выбранных электролитов и покрытий на их основе.

Основными требованиями к электролитам в гальваностегии являются заданные физико-химические и механические свойства осадков, высокая скорость осаждения металла на поверхности катода, стабильность электролита.

В наибольшей степени совокупностью перечисленных свойств обладают цианистые электролиты. Однако высокая концентрация в этих электролитах ионов тяжелых металлов, а также цианистых соединений обуславливает опасность при нанесении покрытий, осложняет обезвреживание сточных вод и отработанных электролитов, требует существенных затрат для защиты окружающей среды.

Экологические проблемы, связанные со значительными масштабами применения в машиностроительных отраслях промышленности гальванических покрытий, выдвинули задачу создания и использования нетоксичных бесцианистых электролитов.

Цель работы – разработка новых рецептурных составов электролитов, ис-

ключающих использование цианосодержащих компонентов, обладающих высокой рассеивающей способностью.

Работы проводились совместно с ОАО «Пермский завод «Машиностроитель» (г. Пермь) с привлечением ЕНИ при ПГУ (г. Пермь) и ФГУП ГК НПЦ им. Хруничева (г. Москва).

Для оценки сложившейся ситуации в области разработки нетоксичных (бесцианистых) электролитов проведены поиск, систематизация и обработка научно-технической и патентной информации.

Как следует из источников информации, при разработке новых нетоксичных составов и совершенствовании созданных ранее исследователи столкнулись с рядом проблем, касающихся структуры покрытия, пористости, степени наводороживания.

Наиболее оптимальными, по мнению авторов, в том числе с финансовой точки зрения, являются серноокислые электролиты с введением специализированных высокоэффективных добавок.

Были выбраны электролиты и проведены исследования прочности сцепления получаемых покрытий с подложкой, определение величины рассеивающей способности электролитов, величины наводороживания стальной подложки. Исследованы свойства по результатам ускоренных климатических испытаний образцов с покрытиями.

Наиболее положительно с точки зрения защитно-декоративных свойств и прочности сцепления осадков с подложкой оценены электролиты, представленные в табл. 1.

режимам электролитов.

Параллельно с процессом осаждения происходит процесс проникновения водорода в основной металл (подложку) и в покрытие, что приводит в дальнейшем к ухудшению механических свойств субстрата, особенно если покрываемая деталь изготовлена из высокопрочной стали [1].

Для оценки наводороживания стали в процессе нанесения покрытий использовался метод электрохимической экстракции [2]: на образцы наносились исследуемые покрытия, затем покрытия снима-

Таблица 1

Рассеивающая способность исследованных электролитов

Номер электролита	Вид электролита, основной компонент	Наименование добавки	$P_{ст}, \%$	$P_{см}, \%$
1	Слабокислый хлористоаммонийный, $ZnCl_2 - 30-70$ г/л	«Омега-ВЦК», «Омега-БЦК»	39,6	34,4
2	Слабокислый хлористоаммонийный, $ZnCl_2 - 50-100$ г/л	АС-55А, АС-55В	44,5	41,2
3	Слабокислый хлористоаммонийный, $ZnSO_4 - 50-100$ г/л	«Экомет-Ц31А», «Экомет-Ц31В»	45,2	50,3
4	Слабокислый безаммонийный, $ZnCl_2 - 40-50$ г/л	«Экомет-Ц31А», «Экомет-Ц31В»	59,5	61,5
5 цс	Цианистый электролит		71,0	72,0

Для выбранных электролитов была исследована величина рассеивающей способности по току ($P_{ст}$) и по металлу ($P_{см}$), результаты также приведены в таблице 1. Для определения рассеивающей способности электролитов воспользовались простым и нетрудоемким методом с использованием ячейки Фильда. Схема используемой экспериментальной установки представлена на рис. 1. Используемые плотности тока соответствовали рабочим

в специальных растворах, в которых не происходит выделение водорода, а затем образцы помещались в электрохимическую ячейку ЯСЭ-2. В ходе электрохимической экстракции регистрировался ток (рис. 2). В качестве электрода сравнения использовался окисно-ртутный электрод. Содержание водорода в стальных образцах определялось и после термической обработки. Термообработка проводилась в течение 2 ч при температуре $+180^\circ C$.

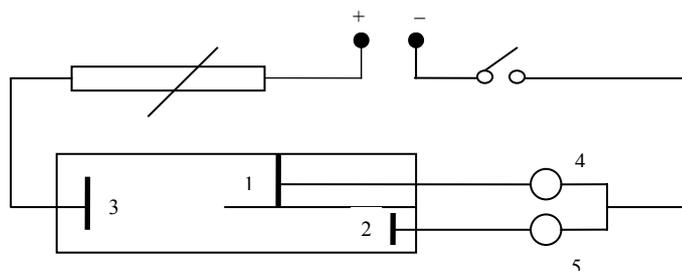


Рис. 1. Схема установки для определения рассеивающей способности: 1 – ближний катод; 2 – дальний катод; 3 – анод; 4, 5 – миллиамперметры, включенные в цепь ближнего и дальнего катодов

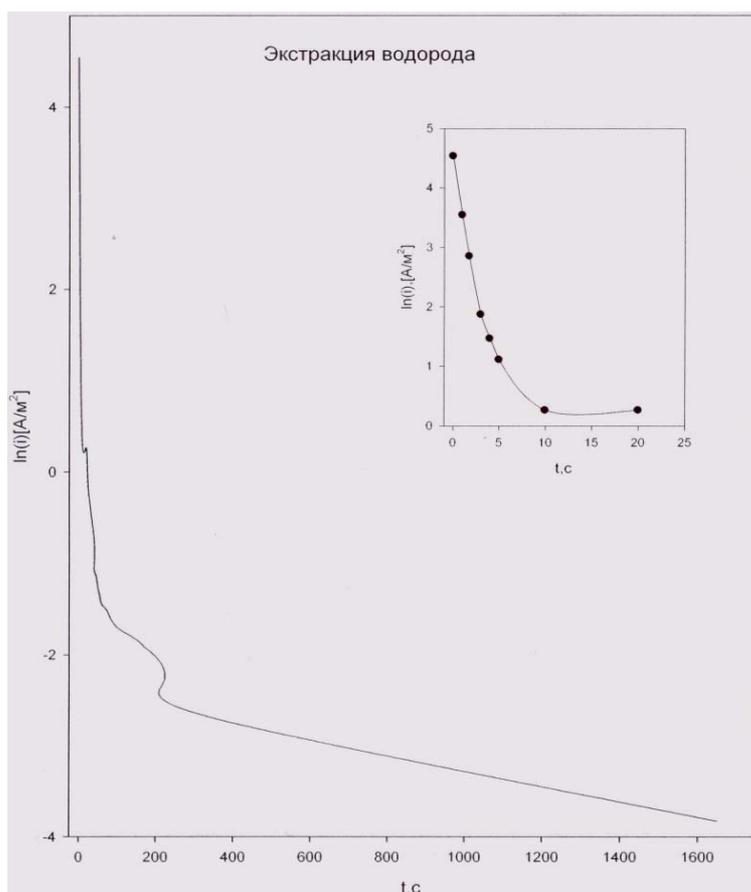


Рис. 2. Кривая электрохимической экстракции водорода (на вставке представлен начальный участок кривой экстракции)

Результаты исследований представлены в табл. 2. Анализ данных таблицы 2 показывает, что исследованные электролиты отличаются по наводороживающей способности незначительно, особенно до термообработки покрытия. После термообработки содержание водорода уменьшается, причем данный эффект наиболее выражен в цианистом электролите. Небольшие колебания в толщине исследуемых покрытий не влияют на содержание

водорода в стали, поскольку, как известно, наиболее интенсивно наводороживание происходит на начальных стадиях осаждения покрытий [3]. С ростом толщины покрытия интенсивность наводороживания снижается.

С целью оценки коррозионной стойкости гальванопокрытий на основе бесцианистых электролитов в течение заданных сроков службы были проведены ускоренные климатические испытания (УКИ).

Таблица 2

Содержание водорода в цинковых покрытиях до и после термообработки

Номер электролита	Толщина покрытия, мкм	Содержание водорода до термообработки $V_H \times 10^3, \text{ см}^3 \times \text{см}^2$	Толщина покрытия, мкм	Содержание водорода после термообработки $V_H \times 10^3, \text{ см}^3 \times \text{см}^2$
1	5,1	2,0	5,1	0,7
2	6,9	1,2	6,5	1,0
3	5,9	1,3	6,2	0,9
4	6,6	1,6	6,5	0,6
5 цс	7,1	1,9	5,5	0,3

Испытания проводились по программе-методике, разработанной специалистами предприятия в соответствии с требованиями ГОСТ 16350 и ОСТ 92-1010, имитирующей эксплуатацию покрытий в течение 25 лет.

В процессе УКИ наблюдались изменения всех исследуемых покрытий, которые не превышают допустимых коррозионных поражений в течение сроков службы и сопоставимы с изменениями покрытий, полученных из известных стандартизованных аналогов.

Анализ результатов испытаний показал следующее:

– все исследованные покрытия, полученные из бесцианистых электролитов, ус-

тойчивы к климатическим воздействиям;

– покрытия отвечают требованиям по коррозионной стойкости.

Внедрение бесцианистых электролитов со специализированными добавками в производстве позволило:

– получить гальванические покрытия с высокими физико-химическими свойствами;

– сократить время между корректировками рецептурных составов гальванических ванн и увеличить срок службы электролита до полной замены;

– сократить содержание основного вещества в электролите и уменьшить также содержание загрязняющих веществ в сточных водах.

Библиографический список

1. Вансовская К.М., Волянюк Г.А. Промышленная гальванотехника. – Л.: Машиностроение, 1986.
2. Крапивный Н.Г., Соборницкий В.И., Черненко В.И. Определение констант скоростей элементарных стадий процессов наводороживания металлов методом электрохимической экстракции // Докл. АН УССР. Б., 1986. – № 11. – С. 33–36.
3. Кудрявцев В.Н. Механизмы наводороживания стали при электроосаждении кадмиевых и цинковых покрытий // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1988. – Т. 33. – № 3. – С. 289–297.