

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 621.793

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ОТ СОСТАВА ВАНН ЭЛЕКТРОЛИТА И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА

© О.В. Пахомова, Е.Ю. Калинина, А.А. Калинин

*Аннотация.* Проведены исследования зависимости толщины и внешнего вида цинкового, хромового, никелевого покрытий от состава электролита, а также анализ состава ванн электрохимического обезжиривания. Основные параметры состава электролитов соответствуют нормам, а защитные покрытия получаются ровными, гладкими, без визуально наблюдаемых признаков отслаивания.

*Ключевые слова:* электролитические ванны; цинкование; хромирование; никелирование; толщина покрытий

#### ВВЕДЕНИЕ

В современном мире гальванический метод обработки металлических изделий приобрел большую популярность, потому что к оборудованию и другим изделиям предъявляется большое количество требований. Требуется постоянно увеличивать прочность отдельных деталей и повышать их устойчивость к влиянию агрессивной внешней среды. Металлические детали на современном производстве должны обладать способностью выдерживать температурные перепады. Именно этим обусловлено то, что многие отрасли промышленности широко используют данный метод обработки металлических изделий [1].

Электрохимическая очистка деталей протекает быстрее, чем химическая. В качестве электролитов в основном применяют щелочные растворы, аналогичные моющим химическим растворам, но с меньшей концентрацией компонентов. Очистка с применением электрического тока улучшается в результате уменьшения поверхностного натяжения пленки загрязнений на поляризованной поверхности и облегчения диспергирования жидких и твердых частиц загрязнений пузырьками выделяющихся газов – водорода на катоде и кислорода – на аноде. Обычно такая очистка является окончательной (особенно если на деталь будут наносить

гальваническое покрытие) и следует за другими стадиями удаления загрязнений [2].

В данной работе для гальванического цинкования применяли аммиакатные электролиты, которые позволяют провести электролиз при малой плотности тока, тем самым уменьшая риск наводораживания стали, а покрытие получается при этом очень качественным, мелкозернистым и равномерным.

Хромирование проводили в стандартном электролите [3], который содержит хромовый ангидрид и серную кислоту. Электролит чувствителен к колебаниям температуры, допустимы ее отклонения от рабочего интервала температур лишь на  $\pm 2$  °С в течение всего времени процесса хромирования, длящегося несколько часов. Если отклонение от заданной температуры превысит норму во время осаждения, то возникнут внутренние напряжения в хромовом покрытии, которые могут привести к его отслаиванию. Аналогичное действие оказывают и колебания плотности тока. Катодный выход по току весьма низок и находится в пределах 12–13 %, вследствие чего необходимо затрачивать большое количество времени и электроэнергии для получения износостойкого слоя хрома достаточной толщины [3].

Никелирование, благодаря высокой коррозионной стойкости в растворах щелочей, применяют для защиты химических аппаратов от щелочных растворов. Серноокислый натрий и серноокислый магний вводят в электролит для повышения электропроводности раствора. Проводимость растворов натрия выше, но в присутствии сернокислого магния получают более светлые, мягкие и легко полируемые осадки. Никелевый электролит очень чувствителен даже к небольшим изменениям кислотности. Для поддержания величины рН в требуемых пределах необходимо применять буферные соединения. В качестве такого соединения, препятствующего быстрому изменению кислотности электролита, применяют борную кислоту. Для облегчения растворения анодов в ванну вводят хлористые соли натрия [4].

Целью данной работы является исследование влияния составов гальванических ванн на качество гальванических покрытий.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Определение основных показателей состава ванн электрохимического обезжиривания согласно ОСТ 107.460092.001-86 проводили алкалиметрическим методом. Содержание общей щелочности  $H$ , в г/л, рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где  $a$  – объем 0,5 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл;  $T$  – титр 0,5 н раствора соляной кислоты по едкому натру, г/мл;  $m$  – объем электролита, взятый на анализ, мл.

Содержание трехзамещенного фосфорнокислого натрия  $H$ , г/мл, рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{3a \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где  $a$  – объем 0,2 н раствора едкого натра, израсходованный на титрование с фенолфталеином, мл;  $T$  – титр 0,2 н раствора едкого натра по трехзамещенному фосфорнокислому натрию (теоретический титр 0,02534), г/л;  $m$  – объем электролита, взятый на анализ, мл.

2. Анализ электролита аммиакатного цинкования согласно ОСТ 107.460092.001-86. Содержание хлористого цинка объемным трилонометрическим методом рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{a \cdot T \cdot K \cdot 1000}{m},$$

где  $a$  – объем трилона Б, взятый на титрование, мл;  $T$  – титр 0,1 н раствора трилона Б по цинку, г/мл;  $K$  – коэффициент перерасчета с цинка на хлористый цинк (равен 2,083);  $m$  – объем раствора, взятый для анализа, мл.

3. Анализ электролита никелирования блестящего согласно ОСТ 107.460092.001-86. Содержание сернокислого никеля объемным трилонометрическим методом рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{a \cdot T \cdot K \cdot 1000}{m},$$

где  $a$  – объем 0,1 н раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;  $T$  – титр 0,1 н раствора трилона Б по никелю (теоретический титр 0,002936) г/мл;  $K$  – коэффициент перерасчета с никеля на сернокислый никель (равен 4,784), и с никеля на хлористый никель (4,049);  $m$  – объем электролита, взятый для анализа, мл.

Содержание хлористого натрия объемным argentометрическим методом рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где  $a$  – объем 0,1 н раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, мл;  $T$  – титр 0,1 н раствора азотнокислого серебра по хлористому натрию (теоретический титр 0,00584), г/мл;  $m$  – объем электролита, взятый для анализа, мл.

Содержание борной кислоты объемным ацидометрическим методом рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где  $a$  – объем 0,1 н едкого натра, израсходованный на титрование, мл;  $T$  – титр 0,1 н раствора едкого натра (теоретический титр 0,006183) по борной кислоте, г/мл;  $m$  – объем электролита, взятый для анализа, мл.

4. Анализ электролита хромирования согласно ОСТ 107.460092.001-86. Содержание оксида хрома титрованием раствора соли Мора рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{(a-b)T \cdot 1000}{m},$$

где  $a$  – объем соли Мора, израсходованный на титрование при определении оксида хрома, мл;  $b$  – объем соли Мора, израсходованный при определении хромового ангидрида, мл;  $T$  – титр соли Мора по оксиду хрома (теоретический титр 0,00253), г/мл;  $m$  – объем электролита, взятый для анализа, мл.

Содержание серной кислоты весовым методом рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{a \cdot 0,4202 \cdot 1000}{m},$$

где  $a$  – масса осадка сернокислого бария, г; 0,4202 – коэффициент пересчета с сернокислого бария на серную кислоту;  $m$  – объем электролита, взятый для анализа, мл.

**Определение толщины покрытий методом струи.** Метод основан на растворении покрытия под действием струи раствора, вытекающей с определенной скоростью. При проведении измерений применяют установку, состоящую из капельной воронки с краном. Открывают кран, одновременно включают секундомер и наблюдают за состоянием поверхности в месте падения струи до полного растворения покрытия.

Толщину покрытия ( $H$ ) в микрометрах вычисляют по формуле:

$$H = Ht \cdot \tau,$$

где  $Ht$  – толщина покрытия, снимаемая за 1 с, мкм;  $\tau$  – время, затраченное на растворение покрытия, с.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе был проведен анализ ванн электрохимического обезжиривания (табл. 1). Показано, что качественный и количественный состав ванн обезжиривания соответствует ОСТ 107.460092.001-86, что должно создать благоприятные условия для формирования качественных гальванических покрытий.

Таблица 1

Результаты анализа состава ванны электрохимического обезжиривания

Анализируемые компоненты	Количество Н, г/л	Норма Н, г/л
Натр едкий	19,8	
	19,8	
	19,5	
	19,4	10,0–20,0
	18,8	
	18,5	
	18,0	
Тринатрийфосфат	40,9	
	40,6	
	40,6	
	40,1	30,0–50,0
	39,9	
	39,9	
	39,5	
Сода кальцинированная	25,8	
	25,8	
	25,4	
	25,3	20,0–30,0
	25,1	
	25,0	
	25,0	

Таблица 2

Зависимость толщины и внешнего вида  
цинкового покрытия от состава электролита

Анализируемые компоненты	Количество $H$ , г/л	Толщина покрытия $H$ , мкм (норма 3–12 мкм)	Внешний вид покрытия
Цинк хлористый, г/л (норма 80,0–100,0 г/л)	95,0	10,0	гладкая, блестящая поверхность, без каких-либо внешних признаков отслаивания
	95,7	11,5	
	95,2	11,0	
	94,8	10,6	
	94,5	10,8	
	95,1	11,7	
Аммоний хлористый, г/л (норма 180,0–200,0 г/л)	202,0		
	200,0		
	198,2		
	197,6		
	197,0		
	198,5		
	201,5		

Таблица 3

Зависимость толщины и внешнего вида  
хромового покрытия от состава электролита

Анализируемые компоненты	Количество $H$ , г/л	Толщина покрытия $H$ , мкм (норма 0,25–0,5 мкм)	Внешний вид покрытия
Оксид хрома, г/л (норма 200,0–300,0 г/л)	245,3	0,30	цвет матовый, молочный, покрытие гладкое, без каких-либо внешних признаков отслаивания
	244,9	0,33	
	246,1	0,30	
	245,5	0,35	
Серная кислота, г/л (норма 2,0–3,0 г/л)	2,1		
	2,1		
	2,1		
	2,2		

Далее проводили анализ ванн цинкования (табл. 2), наносили цинковое покрытие и определяли его толщину. Показано, что практически во

Таблица 4

Зависимость толщины и внешнего вида никелевого покрытия от состава электролита

Анализируемые компоненты	Количество $H$ , г/л	Толщина покрытия $H$ , мкм (норма 40–50 мкм)	Внешний вид покрытия
Никель сернокислый, г/л (норма 250,0–300,0 г/л)	255,3	45,5	гладкая, блестящая поверхность
	258,5	44,0	
	256,2	46,2	
Натрий хлористый, г/л (норма 10,0–15,0 г/л)	11,2		
	11,8		
	12,0		
Борная кислота, г/л (норма 25,0–30,0 г/л)	27,8		
	28,1		
	28,4		

всех анализируемых случаях качественный и количественный состав ванн цинкования соответствует ОСТ 107.460092.001-86. Изучение толщины и внешнего вида цинкового покрытия (табл. 2) показывает, что соблюдение параметров ОСТ 107.460092.001-86 обеспечивает получение блестящих цинковых покрытий без каких-либо внешних признаков отслаивания требуемой толщины.

В табл. 3, 4 приведены экспериментальные данные по определению толщины и внешнего вида хромового и никелевого покрытия, полученные с использованием соответствующих электролитов. Как и при цинковании, соблюдение требований ОСТ обеспечивает формирование качественных хромовых и никелевых покрытий требуемой толщины.

### ВЫВОДЫ

1. Исследование основных показателей состава ванн обезжиривания показало, что все они соответствуют нормам ОСТ 107.460092.001-86, что создает благоприятные условия для формирования качественных гальванических покрытий.

2. Соблюдение требований ОСТ при цинковании, хромировании и никелировании обеспечивает формирование гладких хромовых и никелевых покрытий требуемой толщины без признаков отслаивания.

### Список литературы

1. *Лайнер В.И.* Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 559 с.
2. *Гриликес С.Я.* Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1983. 101 с.
3. *Едигарян А.А., Полукаров Ю.М.* О возможности замены стандартных ванн хромирования на сульфатно-оксалатные растворы Cr(III) // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 2. С. 333-334.
4. *Вячеславов П.М., Шмелева Н.М.* Контроль электролитов и покрытий. Л.: Машиностроение, 1985. 96 с.

Поступила в редакцию 30.04.2018 г.

Отрецензирована 12.06.2018 г.

Принята в печать 24.07.2018 г.

#### **Информация об авторах:**

**Пахомова Ольга Владимировна** – студентка института математики, естествознания и информационных технологий. Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: olgapahomova68@yandex.ru

**Калинина Екатерина Юрьевна** – студентка института математики, естествознания и информационных технологий. Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: kater68.kalinina@yandex.ru

**Калинин Алексей Александрович** – студент института математики, естествознания и информационных технологий. Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: kater68.kalinina@yandex.ru

#### **THE INVESTIGATION OF THE DEPENDENCE OF GALVANIC COATINGS QUALITY UPON THE COMPOSITION OF ELECTROLYTE BATHS AND THE CONDITION OF THE BASIC METAL SURFACE**

**Pakhomova O.V.**, Student of Institute of Mathematics, Natural Science and Information Technologies. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: olgapahomova68@yandex.ru

**Kalinina E.Y.**, Student of Institute of Mathematics, Natural Science and Information Technologies. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: kater68.kalinina@yandex.ru

**Kalinin A.A.**, Student of Institute of Mathematics, Natural Science and Information Technologies. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: kater68.kalinina@yandex.ru

*Abstract.* The dependence of the thickness and appearance of zinc, chromium, nickel coatings upon the composition of electrolyte as well as analysis of the composition of electrochemical degreasing baths had been investigated. The main parameters of the

electrolyte composition correspond to the common standards, the protective coatings are plain, smooth, without any visually observable signs of peeling.

*Keywords:* electrolytic baths; galvanizing; chrome plating; nickel plating; thickness of coatings

Received 30 April 2018

Reviewed 12 June 2018

Accepted for press 24 July 2018