

ЕЛЕКТРОНІКА

УДК 543.06

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.3/43>**Павленко О.А.**Український науково-дослідний інститут спеціальної техніки та судових експертиз
Служби безпеки України

МЕТОДИ Й ЗАСОБИ АНАЛІЗУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ, СПОСОБИ ЇХ КОРИГУВАННЯ

У статті розкрито методи і засоби аналізу електролітів та способи їх коригування. Окреслено сфери застосування електролітів, зазначено, що однією з найбільш розвинених та затребуваних є промислова сфера та електрохімічна індустрія. У промисловій сфері електроліти застосовуються для виробництва джерел струму, батарей (гальванічних елементів), акумуляторів, електролітичних конденсаторів. В електрохімічній індустрії електроліти – основа розчинів для гальванування металів: хромування, міднення, цинкування, золочення, фосфатування, нікелювання. Обґрунтована необхідність контролю та коригування електролітів. Визначено чинники впливу на кількісні та якісні показники електролітів, які поділяються на внутрішні та зовнішні. Підкреслено, що до внутрішніх чинників відносяться параметри процесу, сам електроліт і аноди, а до зовнішніх чинників відносяться фактори пов'язані як з продуктом, так і з виробничим середовищем. Наголошено, що правильна концентрація речовин електроліту має вирішальне значення для забезпечення ресурсоефективного і енергоефективного процесу гальваніки. Описано методи аналізу електролітів, такі як титрування, рентгенівська флуоресценція, високоефективна рідинна хроматографія та іонна хроматографія. Ураховуючи важливість контролю електролітів та важкість здійснення процесу, запропоновано використання виробничої системи для технологічного ланцюжка гальваніки з акцентом на коригування електроліту, що створює методологічну основу виробничого процесу. У роботі наведено структурну схему виробничої системи з відокремленням всіх компонентів та встановлених зв'язків. Наголошено, що моделі комп'ютерного моделювання дозволяють отримати уявлення про взаємозв'язок процесу, структури і властивостей технологічного процесу та всіх складових частин, задіяних у ньому.

Ключові слова: аналіз, метод, електроліт, метал, гальваніка, коригування, спосіб, технологічний процес.

Постановка проблеми. Сфери застосування електролітів доволі масштабні. У промисловості основне застосування – це виробництво джерел струму, батарей (гальванічних елементів), акумуляторів, електролітичних конденсаторів. В аналітичній практиці використовуються рН-метри та іонометри з електродами, заповненими сольовими електролітами. В електрохімічній індустрії електроліти – основа розчинів для гальванування металів: хромування, міднення, цинкування, золочення, фосфатування, нікелювання та ін. За допомогою електролітів проводять травлення металів. У медицині та біології – діагностика багатьох захворювань пов'язана з визначенням характеру водно-сольового і кислотно-лужного балансу в організмі. Аналіз та коригування електролітів має значну вагу та вимагає контролю. Аналітичні виміри, особливо для органічних речовин, складні

і зазвичай проводяться тільки один раз в місяць. Тим часом вміст органічних речовин в електроліті не визначено чітко, і тільки в разі виникнення проблем проводяться додаткові виміри. Однак час грає визначальну роль, оскільки проблеми вже виникли і вимагають великих витрат на переробку та ремонт. Отже, потрібно застосовувати підхід до профілактичного обслуговування, який контролює вміст речовин електроліту, докладаючи мінімальні зусилля і витрати. У зв'язку з новими розробками і зниженням витрат в області сенсорної техніки хімічні параметри, такі як рН або провідність, будуть все частіше реєструватися в режимі онлайн, а також використовуватися для автоматичного керування технологічним процесом [1]. Хоча пристрої онлайн-аналізу добре зарекомендували себе у виробництві друкованих плат, межі онлайн-вимірювання в даний час все ще

обмежуються аналітикою добавок органічних електролітів. Склад цих речовин в основному відомий тільки постачальнику технологічного процесу, і використання пристроїв для онлайн-аналізу не є максимально ефективним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наукові дослідження щодо застосування електролітів на сучасному виробництві спираються на праці багатьох вчених. У своїй більшості авторами обґрунтовується необхідність та ефективність застосування електролітів у процесах гальванічного характеру. Описуються методи застосування у рамках різних промислових напрямлень. Так переваги та недоліки електролітів блискучого цинкування розкрили Я.Ф. Черевач та О.В. Кислова [2]. Авторами виділено методи контролю якості електролітів у застосуванні останніх у процесі блискучого цинкування.

Я.О. Сичікова [3] запропонувала висвітлення питання оцінювання якості й властивостей наноструктур на поверхні напівпровідників. Науковиця підійшла до проблеми застосування електролітів для нанесення покриття на поверхні напівпровідників та сформувала єдиний підхід до способу аналізу кількості та якості застосованого електроліту.

Аналіз технологічних підходів до електрохімічної поверхневої обробки сплавів алюмінію провели Г.В. Каракуркчі, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, М.В. Туленко та А.В. Дженюк [4]. Сферу гальваніки розкрили О.В. Лінючева, Л.А. Яцюк, Т.І. Мотронюк, О.І. Букет та С.В. Фроленкова [5]. Авторами досліджено питання особливостей проектування гальванічних виробництв. Відокремлено напрямки застосування електролітів та запропоновано схематично методи аналізу електролітів.

О.В. Матухно [6] навів обґрунтування економічної доцільності впровадження екологічно безпечних способів та пристроїв для електрохімічної регенерації електролітів. Автором запропоновано спосіб електрохімічної регенерації відпрацьованих кислотних електролітів та пристрій для його здійснення, що дозволить спростити конструкцію електролізера, підвищити продуктивність роботи устаткування та збільшити еколого-економічну ефективність процесу електрохімічної регенерації за рахунок відмови від використання мембран.

Із зарубіжних авторів варто відзначити таких, як Girase, K., Wang, Z., Kamimoto, T., Deguchi, Y., Jeon, M., Cui, M., Huang, E. [7], Zhu, L., Guo, Z., Zhang, Y., Li, Z., Sui, M. [8], Zhou, C., Tao, L., Yang, F., Wang, B., Wan, X., Jin, Y. et. al. [9], Tisza, M., Lukács, Z. [10], Kasalica, B., Petković-Benazzouz,

M., Sarvan, M., Belča, I., Maksimović, B., Misailović, B., Popović, Z. [11], Zhu, L., Guo, Z., Zhang, Y., Li, Z., Sui, M. [12], Md Jani, A. M., Losic, D., Voelcker, N. H. [13], Hartmann, S., Sachse, A., Galarneau, A [14], Keranidis, A. T. [15] та інші.

У сучасній літературі не розглянуто питання аналізу електролітів на сучасному виробництві. Основна увага науковців присвячена питанню вдосконалення ліній виробництва, коли розглядається сценарій масового застосування електролітів, саме тому питання розгляду методів і засобів аналізу електролітів та їх коригування є актуальним та потребує детального опрацювання.

Постановка завдання. Дослідити методи і засоби аналізу електролітів, способи їх коригування.

Виклад основного матеріалу дослідження. Аналіз електролітів та їх коригування в процесі виробництва, зокрема догляд за хімічним складом і підтримка його хімічного складу, є постійною проблемою для операторів технологічних ліній. Зазвичай можливість процесу забезпечується за рахунок використання методів аналізу процесу [12] та їх результатів для догляду та обслуговування електролітів. Оскільки якість результату застосування електролітів (наприклад, гальваніка) зазвичай не піддається безпосередньому виміру в процесі, максимальний результат досягається за рахунок дотримання процедурних меж допуску. Передбачається, що покриття відповідає вимогам якості при дотриманні меж допуску [8]. Щоб відповідати допустимим межах, методи аналізу повинні бути обрані з урахуванням інструментальних витрат, витрат на персонал, якість та доступність [13].

Електроліти для електролітичного покриття являють собою складні розчини, що складаються з великої кількості компонентів. Компоненти є, з одного боку, неорганічними речовинами, такі як метали покриття, які розчинені в формі солі та кислоти або підстави, а з іншого боку, органічні речовини, такі як комплексоутворювачі, агенти для зволоження, буфери та відбілювачі [1]. Концентрації і межі допуску цих речовин вказуються організатором технологічного процесу. Концентрації речовин визначаються як кількість речовини на обсяг. Для твердих речовин концентрація дається як маса на обсяг (наприклад, г / л), а для рідин як обсяг на обсяг (наприклад, мл / л).

На процес реалізації гальванічного впливу діє ряд факторів. Внутрішні чинники – це параметри процесу, сам електроліт і аноди, а зовнішні чинники можна розділити на фактори, пов'язані з продуктом і виробничим середовищем.

Усі фактори (рис. 1) впливають на стратегію контролю і дозування та безпосередньо впливають на стан і концентрацію компонентів електроліту. У процесі осадження компоненти електроліту постійно витрачаються. Загальне споживання речовини зазвичай складається з декількох часткових обсягів споживання: електрохімічне розкладання (хімічне перетворення), осадження металу (металів) та включення речовини в покриття, наприклад, органічних речовин [8]. Крім того, електроліт переноситься на наступний етап процесу через залишки, які залишаються на деталях після осадження. Цей процес зазвичай називають затуванням.

Правильна концентрація речовин електроліту має вирішальне значення для забезпечення ресурсоефективного і енергоефективного процесу гальваніки [15]. В іншому випадку обробка не є ефективною та потрібне доопрацювання. Щоб дотримати допуски, зазначені замовником процесу, необхідно контролювати рівень електроліту та поповнювати його за потребою. Витрати можна розрахувати як різницю між виміряною концентрацією, визначеною хімічним аналізом, і конкретною цільовою концентрацією речовини.

Основну масу електролітів для гальваніки, попередньої та подальшої обробки зазвичай можна аналізувати титруванням в лабораторії компанії. Титрування – ефективний метод з високою доступністю і порівняно низькими витра-

тами. Іншим варіантом визначення вмісту металу в електроліті є рентгенівська флуоресценція, яка також підходить для автоматичного онлайн-моніторингу електролітів, але вимагає великих витрат [7]. Органічні речовини, зазвичай не аналізуються компанією з нанесення покриттів через їх невідомий склад який зазвичай є секретом компанії постачальника технологічного процесу. Тому аналіз виконується з великими інтервалами постачальником технологічного процесу, щомісяця.

Кількісний аналіз органічних інгредієнтів простими методами виконати неможливо. Тому необхідно використовувати інструментальний аналіз, наприклад високоефективну рідинну хроматографію та іонну хроматографію [15]. Ґрунтуючись на зворотному зв'язку від постачальника технологічного процесу, компанія з нанесення покриттів може внести відповідні доповнення або коригування в електроліт.

Ураховуючи високу вартість високоефективної рідинної хроматографії, сучасні компанії з нанесення покриттів не мають можливості мати її в своєму складі. Онлайн-пристрої високоефективної рідинної хроматографії доступні з технічної точки зору, але застосовуються лише у виробництві друкованих плат, оскільки більш висока вартість електроліту і процесу виправдовує ще більш високі інвестиції [7].

Зазвичай органічні добавки дозуються згодом у відповідності зі специфікаціями постачальника

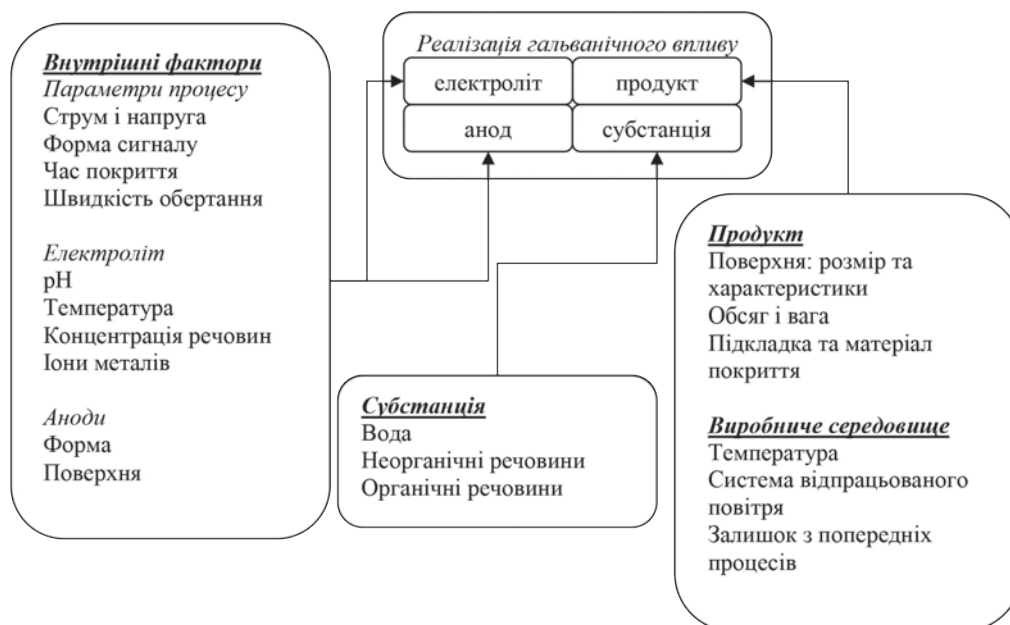


Рис. 1. Фактори впливу на реалізацію гальванічного процесу із застосуванням електролітів

технологічного процесу в проміжку між двома вимірами. Керуюча змінна для автоматичного поповнення зазвичай – ампер-години. Виходячи із цього, органічні добавки додаються в електроліт за допомогою дозуючих насосів. Між вимірами, отриманими від постачальника процесу, поточна концентрація агентів, відбілювачів або органічних комплексоутворювачів в електроліті невідома. Задля гарантування якості покриття використовуються якісні методи аналізу стану електроліту [13].

З певними зразками осадження, нанесеними в осередок Халла, можна визначити відхилення від очікуваного зовнішнього вигляду шару. Виходячи із цього, є можливість здійснювати поетапні додавання електроліту для коригування складу електроліту. Недоліком тесту Халла для управління технологічним процесом є той факт, що відхилення у складі електроліту помічаються тільки тоді, коли вони вже роблять видимий вплив на якість шару. Ця стратегія управління технологічним процесом зазвичай не дозволяє забезпечити постійну якість і підхід до профілактичного обслуговування.

У таблиці 1 наведені типові методи аналізу, що використовуються в компаніях малого і середнього бізнесу для різних складових частин електроліту. Властивості з точки зору зусиль і витрат оцінюються для порівняння та перевірки їх придатності для постійного моніторингу процесу в компаніях з нанесення покриттів.

Крім того, можна виміряти додаткові вторинні значення, такі як рН або питому вагу. Ці методи вимірювання показують не концентрацію інгредієнта, а властивості, які є результатом концентрацій певних інгредієнтів. Однак, наприклад, значення рН можна використовувати в якості контрольного показника, оскільки доступні недорогі методи вимірювання.

Ураховуючи чисельність методів аналізу електролітів, повні набори даних про стан електроліту не доступні. Найдовший інтервал часу між двома вимірами застосовують в аналізі органічних добавок, аналіз виконує постачальник процесу для компанії з нанесення покриттів. Добавки мають великий вплив на основні властивості покриття, такі як склад сплаву або блиск шару. Через великі інтервали часу між вимірами зміну концентрації інгредієнтів між аналізами органічних добавок в електроліті можна оцінити тільки якісно. Безперервне моделювання інгредієнтів електроліту як частина моделювання всієї лінії гальваніки могло б стати рішенням, щоб закрити цю прогалину в даних.

Моделювання описує уявлення системи з її динамічними процесами і розвитком в часі в експериментальному середовищі, що дозволяє досягти результатів, які можуть бути перенесені назад в реальність [9]. Основна класифікація імітаційних моделей – це поділ на статичні і динамічні моделі, а також поділ на детерміновані і стохастичні моделі [10], залежить від часу і події зміни інгредієнтів електроліту, моделювання електролітів в складі ліній гальваніки є завданням динамічного моделювання з, в основному, детермінованими властивостями.

Виробнича система для технологічного ланцюжка гальваніки з акцентом на коригування електроліту створює методологічну основу (рис. 2). Він містить чотири типових елемента: фізичну систему, збір даних, автоматизований програмний комплекс і підтримку прийняття рішень. Інтеграція імітаційних моделей в підході виробничої системи дозволяє використовувати дані моделювання для прогнозуючої системи контролю електроліту. Підхід повинен працювати без додаткових аналітичних вимірювань або даних датчиків і використовувати доступні дані з системи

Таблиця 1

Методи аналізу електролітів

№	Компонент електроліту	Методи аналізу		Зовнішній, внутрішній	Зусилля	Витрати
1	Солі металів	Титрування	Кількісний	Внутрішній	Середнє	Низькі
		Рентгенівська флуоресценція	Кількісний	Внутрішній	Низьке	Високі
2	Неорганічні речовини: кислоти, солі.	Титрування	Кількісний	Внутрішній	Середнє	Низькі
3	Органічні речовини: комплексоутворювач, відбілювач	Високоєфективна рідинна хроматографія	Кількісний	Зовнішній	Високе	Високі
		А-лічильник	Прогнозування на основі досвіду	Внутрішній	Низьке	Низькі
		Корпусний осередок	Якісний	Внутрішній	Середнє	Низькі

управління виробництвом і системи планування ресурсів підприємства.

Доступні і широко використовуються чотири парадигми моделювання: дискретна подія, динамічні системи, агентна і системна динаміка [11]. Сам електроліт можна змоделювати як динамічну систему, до якої застосовуються безперервні змінні. Тим не менш, деякі впливи на електроліт, наприклад затування, є дискретними подіями від всієї системи металізації.

Для поліпшення промислових виробничих процесів потрібне краще розуміння взаємозв'язку між процесом, структурою і властивістю. Моделі комп'ютерного моделювання дозволяють отримати уявлення про взаємозв'язок процесу, структури і властивостей. Перенесений на електроліт, чіткий взаємозв'язок між параметрами процесу гальваніки, досягнутими структурами і властивостями електроліту / покриття дозволяє розробити заходи щодо підвищення якості та стабільності процесу. Параметри процесу гальваніки безпосередньо впливають на структуру електроліту, зокрема на склад електроліту. Ця структура електроліту визначає електрохімічні властивості електроліту і, нарешті, процес нанесення покриття. Важливою основою для розробки структури електроліту є баланс матеріальних потоків. Отже, визначення та математичний опис відповідних матеріальних потоків є важливим елементом успішного моделювання.

Основним методом дослідження, внеском в моделювання та моделювання складу електроліту для гальваніки і поверхневих технологій є набір інструментів для електрохімічної інженерії. Цей набір інструментів дозволяє моделювати безперервно-дискретний характер електролітичних рідин і рідин для мокрого хімічного покриття на основі докладної фізичної моделі. Однак цей підхід валідовано тільки для процесу нанесення

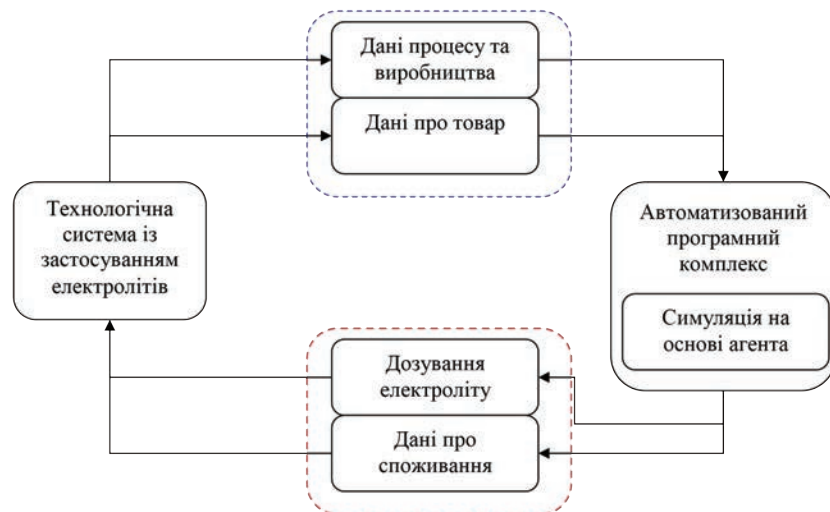


Рис. 2. Виробнича система для технологічного ланцюжка гальваніки з акцентом на коригування електроліту

покриття в лабораторних умовах, і через моделювання на рівні хімічних реакцій при моделюванні електроліту перенесення на промислові електроліти викликає труднощі.

Висновки і перспективи подальших досліджень. У роботі проведено дослідження методів і засобів аналізу електролітів та способи їх коригування. Моделювання дозволяє виконувати докладний і безперервний моніторинг електроліту, а також може використовуватися для апріорної оцінки потреби коригування. Майбутній попит на добавки можна розрахувати апріорі, і добавки можна замовити залежно від очікуваного попиту. Таким чином, можна зменшити збережені кількості, що зменшить необхідний простір для зберігання в цеху і ризики, пов'язані зі зберіганням великих кількостей небезпечних хімікатів.

Запропонований підхід повинен внести значний вклад в дослідження за допомогою перевіреного модельного аналізу, контролю і дозування електролітів. На відміну від аналітичних підходів, зусилля з моніторингу значно скорочуються, і можливий безперервний моніторинг. Від сучасних підходів до моделювання електролітів його можна відокремити від інтеграції виробничих систем, які дозволяють впроваджувати їх у промислові системи і перевіряти на промислових даних.

Список літератури:

1. Бодашко В.М., Філіппова М.В. Переваги реалізації АСК ТП механічної обробки деталей за допомогою SCADA – системи в порівнянні з DCS- та PLC – системами. *Погляд у майбутнє приладобудування: матеріали XI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів та аспірантів* (м. Київ, 15-16 травня 2018 р.). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського Україна, 2018. С. 95–98.
2. Черевач Я.Ф. Переваги та недоліки електролітів блискучого цинкування. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі* : тези доповідей XVI Всеукраїнської наукової конференції молодих вчених та студентів

(27-28 квітня 2017 р., Київ). Київ : КНУТД, 2017. Т. 2 : Мехатронні системи і комп'ютерні технології. Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища. С. 530–531.

3. Сичікова Я.О. Науково-методологічні засади оцінювання якості й властивостей наноструктур на поверхні напівпровідників : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.01.02 ; Укр. нац. наук. центр «Ін-т метрології». Харків, 2019. 40 с.

4. Karakurkchi, A., Sakhnenko, M., Ved', M., Tulenko, M., & Dzheniuk, A. Аналіз технологічних підходів до електрохімічної поверхневої обробки сплавів алюмінію. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 3(12 (105)). P. 44–55. URL : <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206014>.

5. Проектування гальванічних виробництв : навч. посіб. / О.В. Лінючева, Л.А. Яцюк, Т.І. Мотронюк та ін. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2017. 147 с.

6. Матухно О.В. Обґрунтування економічної доцільності впровадження екологобезпечних способу та пристрою для електрохімічної регенерації електролітів. *Екологія і природокористування*. 2013. Вип. 17. С. 158–162.

7. Current density effects on plasma emission during plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ91D-magnesium alloy / K. Girase, et al. *Modern Physics Letters B*. 2020. Vol. 34. No. 07n09. P. 2040025. doi: <https://doi.org/10.1142/s0217984920400254>.

8. Zhu L., Guo Z., Zhang Y., Li Z., Sui M. A mechanism for the growth of a plasma electrolytic oxide coating on Al. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 208. P. 296–303. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.186>.

9. Application of electrochemical methods in heterogeneous catalysis / C. Zhou, et. al. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2019. Vol. 26. P. 88–95. doi: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.09.00>.

10. Tisza M., Lukács Z. High strength aluminum alloys in car manufacturing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 418. No. 1. P. 012033. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/418/1/012033>.

11. Mechanisms of plasma electrolytic oxidation of aluminum at the multi-hour timescales / B. Kasalica, et al. *Surface and Coatings Technology*. 2020. No. 390. P. 125681. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125681>.

12. A mechanism for the growth of a plasma electrolytic oxide coating on Al. / L. Zhu, et al. *Electrochimica Acta*. 2016. No. 208. P. 296–303. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.186>.

13. Jani A. M. M., Losic D., & Voelcker N. H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 58(5). P. 636–704. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.002>.

14. Hartmann S., Sachse A., Galarneau A. Challenges and Strategies in the Synthesis of Mesoporous Alumina Powders and Hierarchical Alumina Monoliths. *Materials*. 2012. Vol. 5(12). P. 336–349. doi: <https://doi.org/10.3390/ma5020336>.

15. Kermanidis A. T. Aircraft Aluminum Alloys: Applications and Future Trends. *Revolutionizing Aircraft Materials and Processes*. 2020. P. 21–55. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-35346-9_2.

Pavlenko O.A. METHODS AND MEANS OF ELECTROLYTE ANALYSIS, METHODS OF THEIR ADJUSTMENT

The article describes the methods and means of analysis of electrolytes and methods of their correction. The spheres of application of electrolytes are outlined, it is noted that one of the most developed and demanded is the industrial sphere and the electrochemical industry. In the industrial sphere, electrolytes are used for the production of current sources, batteries (galvanic cells), batteries, electrolytic capacitors. In the electrochemical industry, electrolytes are the basis of solutions for galvanizing metals: chromium plating, copper plating, galvanizing, gilding, phosphating, nickel plating. The need for control and adjustment of electrolytes is substantiated. Factors influencing the quantitative and qualitative indicators of electrolytes, which are divided into internal and external. It is emphasized that the internal factors include process parameters, the electrolyte and anodes, and external factors include factors related to both the product and the production environment. It is emphasized that the correct concentration of electrolyte substances is crucial to ensure resource-efficient and energy-efficient electroplating process. Methods of electrolyte analysis such as titration, X-ray fluorescence, high performance liquid chromatography and ion chromatography are described. Given the importance of electrolyte control and the difficulty of the process, it is proposed to use a production system for the electroplating circuit with an emphasis on the adjustment of the electrolyte, which creates the methodological basis of the production process. The paper presents a block diagram of the production system with the separation of all components and connections. It is emphasized that computer modeling models allow to get an idea of the relationship of the process, structure and properties of the technological process and all components involved in it.

Key words: analysis, method, electrolyte, metal, electroplating, adjustment, method, technological process.