

Исследования свойств покрытия, полученного с помощью кислого электролита. Покрытие цинк-никель можно получить как с помощью щелочного, так и с помощью кислого электролита.

Щелочные процессы для нанесения сплава цинк-никель придают поверхности блеск, отличаются высокой рассеивающей и кроющей способностью даже при обработке деталей сложной конфигурации. Эти свойства делают щелочные электролиты цинкования экономически выгодными и удобными в использовании.

Катодный выход по току щелочных процессов обычно варьируется в пределах 40-60% для свежих растворов, по мере использования электролита этот показатель снижается в силу скопления в ванне продуктов органического распада, а также образования углекислого натрия. Как правило, никель вводится в раствор посредством запатентованных добавок, что удорожает стоимость процесса получения покрытия.

Катодный выход по тока кислотных процессов для осаждения сплава цинк-никель составляет около 95%. Никель, входящий в состав раствора для обработки, содержится в солях, широко доступных на отраслевом рынке. Корректировка электролита (с целью увеличения концентрации никеля) выполняется с помощью растворимых никелевых анодов либо никелевых солей. В связи с этим стоимость кислотного процесса оказывается гораздо более низкой, чем стоимость щелочного, с учетом потребления химикатов. Кроме того, кислотный электролит обеспечивает большую производительность благодаря более высокому выходу по току. И, как известно, кислые растворы для нанесения сплава цинк-никель идеально подходят для осаждения покрытия на изделия из чугунного литья под действием постоянного тока, например, для осаждения гальванического покрытия на тормозные скобы.

Процесс получения покрытия цинк-никель из кислого электролита отличается определенными сложностями, что делает его менее удобным для применения в промышленных условиях. Цинковые аноды растворяются в кислых хлористых электролитах, вызывая трудности с контролем концентрации цинка в растворе.

Чтобы сделать возможным использование растворимых никелевых анодов, применяется двойное выпрямление тока. В последнее время появились запатентованные нерастворимые аноды, позволяющие избежать двойного выпрямления. При обеднении электролита цинком или никелем используются специальные соли. Применение этих мер увеличит стоимость процесса (по сравнению с методом, использующим растворимые аноды), однако в первом случае значительно упрощается процедура получения покрытия в целом, а общая ее стоимость составит половину стоимости щелочного процесса.

Распределение сплава при заданной плотности тока в кислом электролите зависит от типа проводящей соли и наличия в растворе комплексообразователя. Чтобы добиться состава сплава, необходимого в соответствии с требованиями автомобильной отрасли в отношении коррозионной стойкости, на обрабатываемые изделия необходимо нанести слой, на 12-15% состоящий из никеля, равномерно распределенного по поверхности детали. По мнению Болдвина и его коллег, сплав, в котором содержание никеля превышает 21%, не способен обеспечить катодную защиту стальной поверхности. Что касается внешнего вида, сплав цинк-никель с содержанием никеля более 21% образует при электрохимическом осаждении слой черного цвета.

ОПЫТЫ И ВЫВОДЫ

В ходе экспериментов были исследованы три различных щелочных процесса нанесения сплава цинк-никель, описанных в Таблице I. Все они широко используются на современных производственных предприятиях. Раствор I был приготовлен на основе хлористого аммония, раствор II, не содержащий комплексообразователя, – на основе хлористого калия. В основе

раствора III также использовался хлористый калий, однако в электролит был также добавлен мягкий комплексообразователь.

Таблица I.

Результаты исследования кислых электролитов для осаждения сплава цинк-никель

	Электролит 1	Электролит 2	Электролит 3
Zn, г/л	32	55	36
Ni, г/л	25	29	30
NH ₄ Cl, г/л	253	-	-
KCl, г/л	-	245	232
Гидроксид аммония, мл/л	60	-	-
Борная кислота, г/л	-	20	20
pH	5,7	5,4	5,5
Запатентованные добавки	60 мл/л	180 мл/л	25 мл/л
Комплексообразователь	-	-	200-350 мл/л

Катоды из малоуглеродистой стали, размерами 20 на 8 см, подвергли электрохимической обработке в 500-миллилитровой ячейке Тосея (также известной, как длинная ячейка Хула) при магнитном перемешивании. Продолжительность обработки составила 10 минут, плотность тока – 10 А. Содержание сплава было исследовано посредством рентгенографии с помощью спектрометра Seiko, модель SE 5120. Замеры делались в нескольких точках, расположенных на расстоянии 2 см друг от друга на участке высокой плотности тока.

Результаты исследований образца, обработанного в электролите 1 на основе хлористого аммония, приведены на рисунке 1. Как видно из таблицы, образец демонстрирует отклонение от нормы, типичное при осаждении цинка с элементами группы железа. При снижении плотности тока отмечается сокращение содержания никеля в осажденном слое. Повышение температуры раствора увеличивает содержание никеля в покрытии, но не изменяет характеристик покрытия.

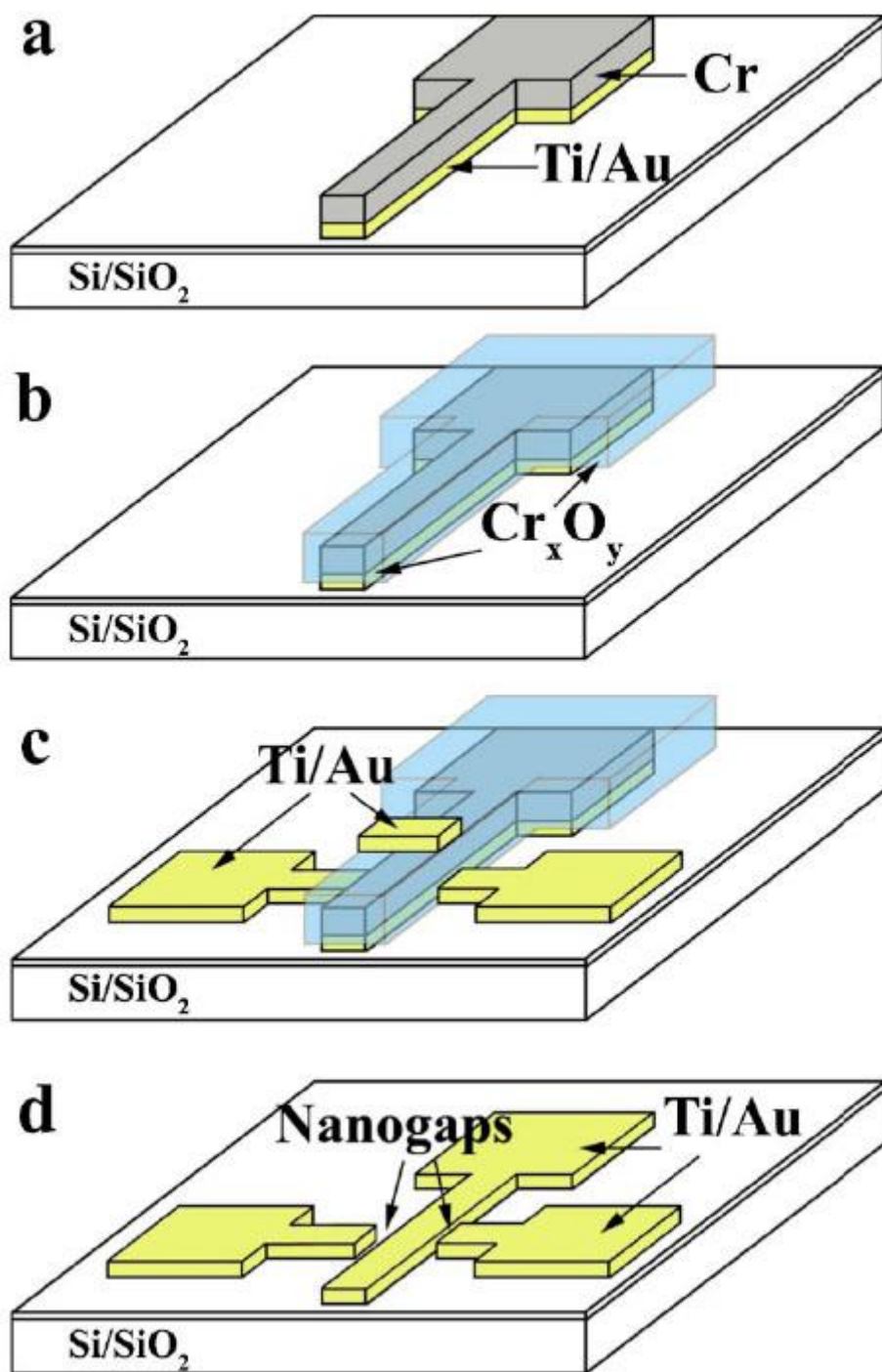


Рисунок 1.
Электролит 1. Отношение распределения сплава к плотности тока.

С практической точки зрения, участки на катоде, начинающиеся от края высокой плотности и заканчивающиеся на расстоянии 10 см от него, являются индикатором плотности тока обрабатываемой поверхности. Это свойство позволяет наносить сплав с содержанием от 10 до 15 %, который обеспечивает необходимый уровень коррозионной стойкости и так называемую протекторную защиту стали.

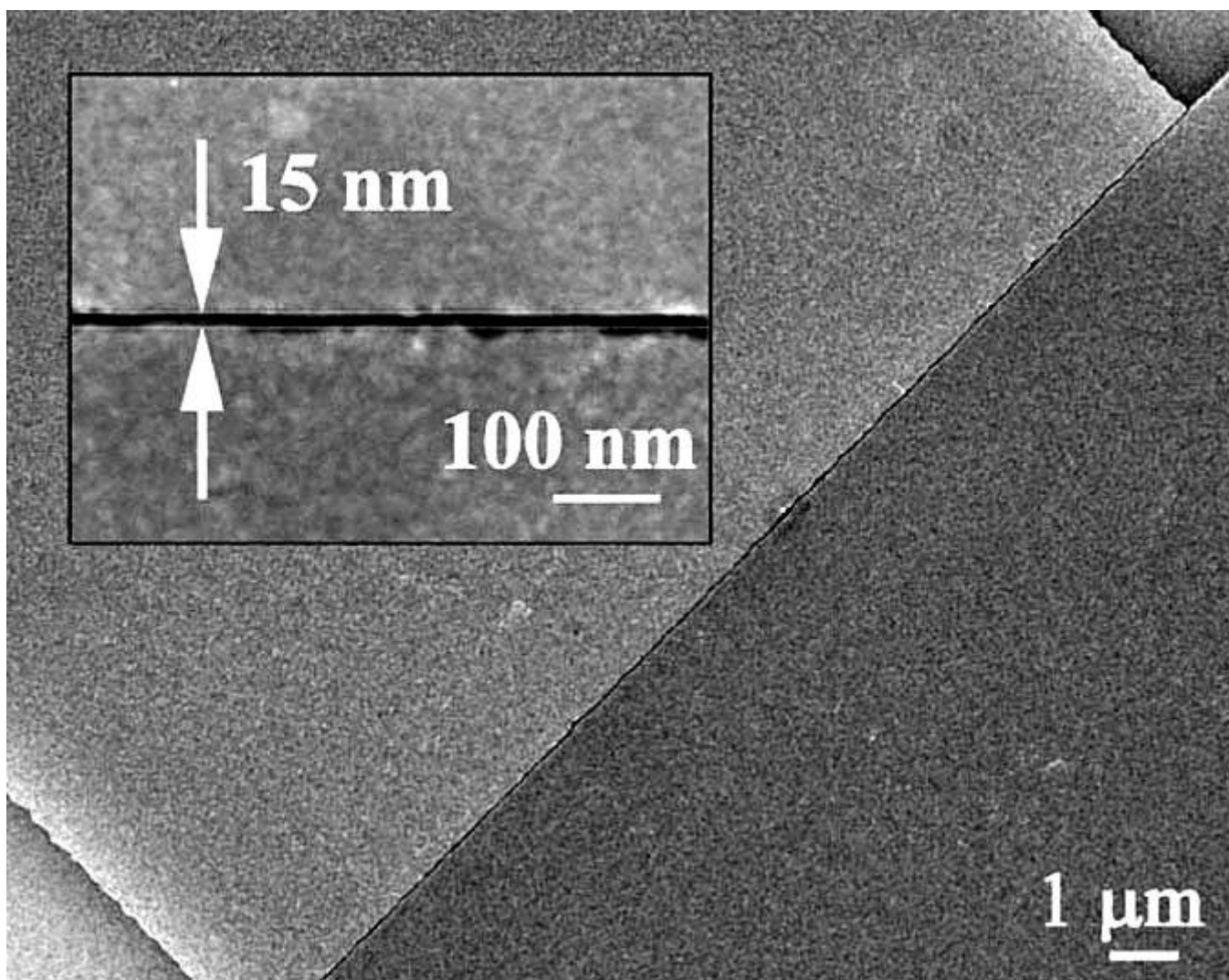


Рисунок 2. Электролит 2. Распределение сплава.

Результаты исследований образца, обработанного в электролите 2, приведены в рисунке 2. Поведение раствора 2 при осаждении сплава отличается от поведения раствора 1. Электролит 2 характеризуется отклонением от нормы при любых плотностях тока, однако при минимальной плотности тока ему свойственно поведение, близкое к нормальному осаждению. При повышении температуры это свойство усиливается.

Таблица II. Зависимость состава сплава от плотности тока

		4,0 ASD	2,0 ASD	1,0 ASD	0,2 ASD
Электролит 1	% Ni	12,0	12,3	4,3	1,2
(хлористый аммоний)	Толщина слоя, μм	13,8	7,0	4,3	1,2

Электролит 2	% Ni	12,1	12,2	13,4	15,5
(хлорид калия с/без комплексообразователя)					

Толщина слоя, μm 14,38,23,81,1

Что касается практического применения, электролит 2 экономически не выгоден. Содержание никеля в слое, полученном при стандартной плотности тока, варьируется от 6 до 15%.

Несмотря на то, что этот раствор обеспечивает высокую коррозионную стойкость и протекторную защиту стали, он представляет собой определенные сложности с точки зрения соответствия требованиям к осажденным сплавам согласно стандартам автомобилестроения. Кроме того, при выполнении процесса необходимо поддерживать рабочую температуру раствора на уровне $33 \pm 2^\circ\text{C}$ во избежание превышения 20%-ной концентрации никеля, которое негативно сказывается на внешнем виде осажденного слоя, равно как на его способности обеспечивать протекторную защиту стали.

На рисунке 3 отображены результаты испытаний образцов, обработанных в растворе 3. Характеристики полученного покрытия схожи с результатами испытаний покрытий, полученных с помощью электролита 2, однако склонность к стандартному поведению подавляется путем увеличения концентрации комплексообразователя. Чтобы получить покрытие, соответствующее требованиям автопроизводителей, следует тщательно контролировать концентрацию никеля и комплексообразователя в растворе. Как показывает практический опыт, электролит 3 позволяет осадить в подвесочной линии слой с содержанием никеля, варьирующимся от 12 до 14%. Способность раствора осаждать сплавы с содержанием никеля от 12 до 14% без добавления черных высоколегированных сплавов при низких плотностях тока в барабанах зависит от конфигурации изделия, силы тока и перемешивания.

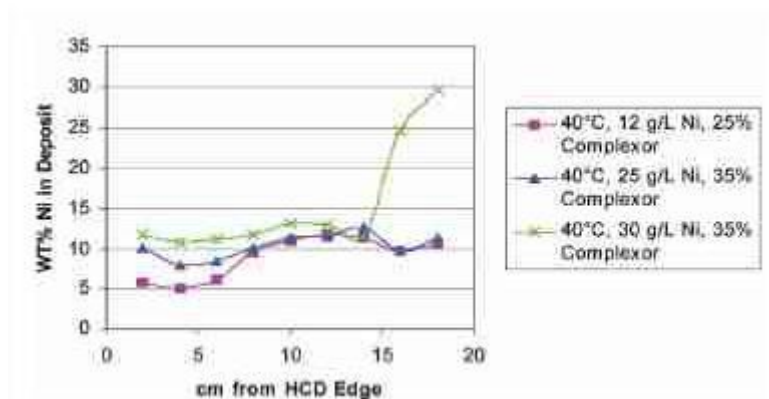


Рисунок 2. Электролит 2. Распределение сплава.

Для проведения рентгенографии образцы из малоуглеродистой стали были обработаны электрохимическим способом в стандартной ячейке Хула с перемешиванием «пропеллером» при 2 А в течение 10 минут. Составы сплавов в зависимости от плотности тока приведены в Таблице II. Химический состав и толщина осажденного сплава были определены с помощью рентгенографии с помощью дифрактомера D8 Discover, оснащенного детектором GADDS, производства компании «Bruker Analytical X-Ray Systems, Inc.».

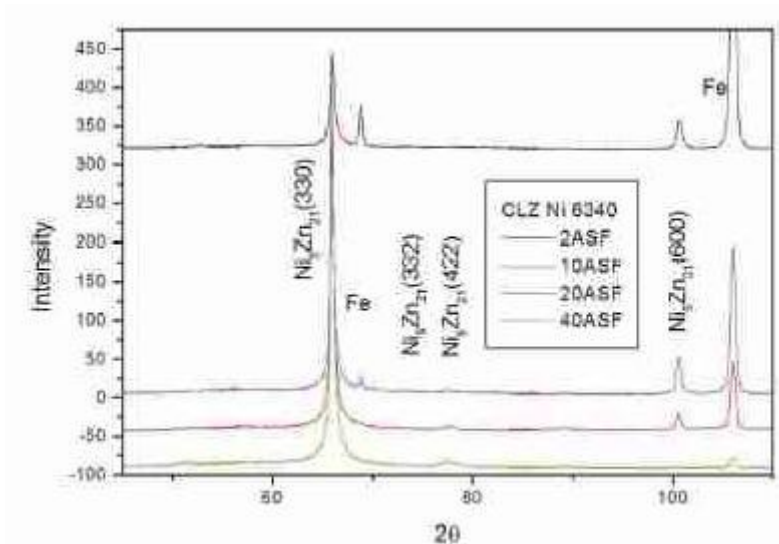


Рисунок 4.

На Рис. 4 представлен результат рентгенографии образца, обработанного в электролите 1. Вне зависимости от плотности тока в сплаве зафиксированы фазы Ni 5 Zn 21. Изменения плотности тока никак не отражаются на фазах сплава, лишь незначительно меняя текстуру образуемого сплава. Качественный анализ рентгеновского снимка выявил единственно просматриваемую при 4 ASD ориентацию – ориентацию (330). При увеличении плотности тока появляется ориентация (600), которая продолжает рост даже при снижении плотности тока.

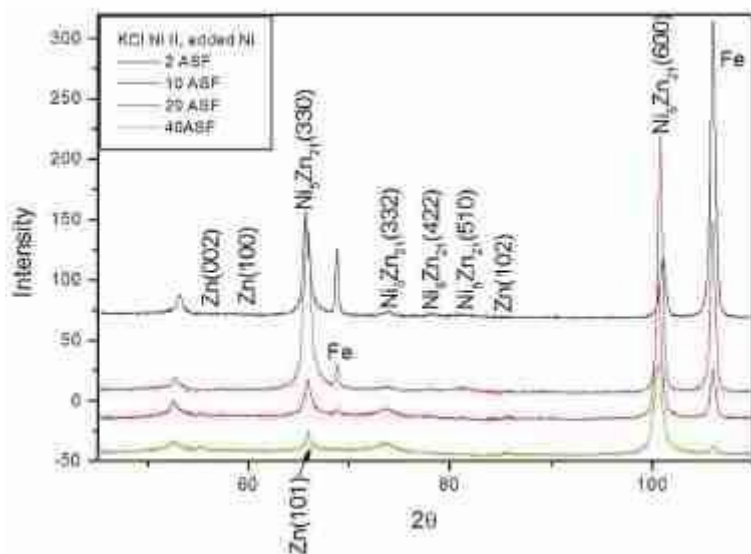


Рисунок 5.

Рис. 5 представляет собой результат рентгенографии сплава цинк-никель, осажденного из электролита 2. При любой плотности тока присутствует единственная фаза Ni 5 Zn 21. Изменения плотности тока значительно сказываются на текстуре поверхности. Качественный анализ снимка показал, что ориентация (600) является доминирующей, среди тех, которые удалось зафиксировать при 4 ASD. При снижении плотности тока усиливается ориентация (330). При 0,2 ASD ориентация 330 преобладает над ориентацией (600).

Слой, осажденный из раствора на основе калия, обладает характеристиками, противоположными характеристикам покрытия, полученного с помощью электролита на основе хлористого аммония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Слой, полученный путем осаждения сплава цинк-никель из кислого электролита, имеет фазу Ni₅Zn₂₁ при массовой доле никеля от 12 до 15%. Покрытия, осажденные из хлористого аммония, обладают кристаллической ориентацией по отношению к плотности тока, противоположной ориентации, зафиксированной у покрытий, полученных с помощью раствора на основе хлорида калия. Влияние этого фактора на такие свойства покрытия, как внутреннее напряжение и пластичность, а также возможность последующего осаждения, нуждается в дополнительном исследовании.

Растворы хлористого аммония для осаждения сплава цинк-никель позволяют получить покрытия, содержание никеля в которых при заданной плотности тока являются более предпочтительными для предприятия с экономической точки зрения. Кроме того, электролиты на основе хлористого аммония, подходят как для обработки в барабанах, так и для применения на подвесочной линии. В случаях, когда в силу каких-либо причин использование хлористого аммония запрещено, предприятие может эффективно заменить его раствором на основе хлорида калия, предлагаемого многими поставщиками.

Чтобы контролировать состав сплава на участках минимальной плотности тока, рекомендуется использовать мягкий комплексообразователь. Несмотря на то, что на отраслевом рынке имеется большое количество технологий на основе хлорида калия, не требующих использования комплексообразователя, они не нашли широкого применения на промышленных предприятиях в силу повышенного содержания никеля под воздействием минимальной плотности тока и необходимости поддерживать строго определенную температуру.