

Получение химико-механических цинковых покрытий на высокопрочных термообработанных сталях

Рассмотрены особенности, условия применения, преимущества и недостатки механического цинкования, применяемого на ВАЗе.

Прошло около полувека с тех пор, как, компания "Пин Плэйт инкорпорейтед", США, получила три первых патента на механический способ нанесения металлических покрытий под названием "Пин Плэйтинг". В середине 60-х годов компания «ЗМ» (США) вышла на промышленный рынок с процессом «Механикл Плэйтинг», получившим название "Трансифло".

Механические покрытия (МП) включены в спецификации АСТМ и МИЛ-Ц-81562А (США) для осаждения цинка, кадмия и сплава кадмий-олово. Кроме того, существует ряд спецификаций, выпущенных автомобильными корпорациями. Например, спецификация фирмы "Форд" предписывает обязательное применение МП для всех случаев, когда требуются хорошая коррозионная защита деталей и есть опасность их водородного "охрупчивания" в процессе традиционного электроосаждения покрытия. Обычно для стальных деталей с прочностью 8-140-200 кг/мм² и твердостью поверхности более 40НЕС рекомендуется нанесение механических покрытий.

В 80-е годы по официальной статистике МП осуществляли 200 предприятий в США, 40 в Германии, 4 в Великобритании. В настоящее время западные автомобильные компании заказывают крепёж и нормали с различными видами покрытий (усредненные данные): цинк гальванический - 60-65 %; дакромет 15-20% ; ксилан - 15-20 %; механический цинк - 10-15 %.

В отечественном автомобилестроении преимущественно применяется традиционное гальваническое цинкование и очень малая доля приходится на механическое цинкование, в частности на ВАЗе - менее 1 % от общего объема цинкования.

"АВТОВАЗ" занялся этой проблемой совместно с ИХХТ Академии наук Литвы и ВНИИПАВ в связи с заменой токсичного цианистого кадмирования и необходимостью иметь специальное покрытие для высоконагруженных термообработанных деталей без риска наводороживания. На ВАЗе внедрена автоматизированная установка барабанного типа для механического цинкования производительность от 250 до 500 кг/час.

Особенности нанесения химико-механических покрытий (хмп)

Принцип ХМП заключается в механическом воздействии на высокодисперсные частички цинка или другого мягкого металла, находящиеся во взвешенном состоянии в водном растворе. При этом используется способность неокисленных металлов, находящихся в контакте друг с другом, свободно обмениваться электронами, образуя металлическую связь на атомном уровне. Таким образом, в макро- и микропроцессах ХМП участвуют как химические, так и механические силы, в связи с чем, механические покрытия правильнее называть химико-механическими.

Определяющую роль в осуществлении ХМП играют специальные химические активирующие добавки. Основным компонентом таких добавок являются органические вещества. Они способны формировать на поверхности металлов тонкие адсорбционные плёнки толщиной 0,1-100 мкм. К таким веществам относятся: клейкие вещества - клей акации, производные целлюлозы, крахмал; жирные кислоты и их производные - амины, амиды; продукты конденсации с окисью этилена; четвертичные алифатические соли аммония; ароматические простые и сложные эфиры, спирты, альдегиды, кетоны и др.

Большинство таких веществ обладает смачивающими и детергирующими свойствами, что способствует очищению металлической поверхности от жировых загрязнений. Активирующее действие введённых в рабочую среду добавок и формирование ХМП заключается в том, что под воздействием механических и химических сил во вращающемся барабане поверхность металлических изделий и порошков очищается от остатков жировых загрязнений и окислов и покрывается компактной органической плёнкой, предохраняющей металл от окисления в течение всего технологического цикла.

При вращении барабана металлический порошок прижимается стеклянными шариками к металлической основе изделия. В местах их контакта органическая плёнка под давлением разрывается, обнажая чистую поверхность двух металлов, при соприкосновении которых происходит обмен электронами с образованием металлической связи. При этом частица металлического порошка расплющивается, её площадь значительно увеличивается, однако поверхность вне контакта металлов остаётся всё время покрытой органической плёнкой.

При дальнейшем вращении барабана образуются всё новые места контакта взвешенных частиц металла с поверхностью детали, и происходит наращивание металлического покрытия до требуемой толщины.

Обнаружено, что для получения равномерных, компактных и с хорошей адгезией покрытий активирующие добавки и металлический порошок необходимо вводить в рабочую среду небольшими порциями в несколько приёмов. Это чрезвычайно важный принцип для механического цинкования.

Также было выявлено преимущество использования в качестве активирующих добавок органических веществ, обладающих детергирующими свойствами.

Такие вещества, часто покрывая поверхность металла только мономолекулярным слоем, предохраняют металлические порошки от слипания в большие агломераты и тем самым обеспечивают получение равномерного компактного покрытия с высокой адгезией. В качестве таких диспергаторов предлагаются анионные ПАВ - соли алкилароматических соединений, неионогенные ПАВ - полиэтиленгликоли с прямой и разветвленной цепью (молекулярная масса 50 000-20 000), полимеры с ядром из пропилена и продукты их конденсации с окисью этилена.

Для улучшения адгезии цинкового покрытия целесообразно нанести на изделие промежуточный тонкий слой мягкого металла, например, меди или олова. Подслой химически осажденной меди является необходимым для нанесения второго подслоя «благородного» (по отношению к цинку) металла - олова.

Таким образом, можно сказать, что химическая среда в технологическом цикле механического цинкования должна обеспечить. Первое - обезжиривание и очистку поверхности стальных изделий и цинкового порошка от окислов. Второе - защиту металлической поверхности изделий и цинкового порошка от окисления и растворения в кислой рабочей среде. Третье - поддержание цинкового порошка в диспергированном состоянии.

Для растворения окислов металлов обычно используются минеральные кислоты или кислые соли, чаще всего серная кислота или бисульфат натрия.

В качестве компонентов, обеспечивающих обезжиривание, защиту от окисления и растворения металлической поверхности и диспергирование цинкового порошка могут использоваться выше перечисленные органические вещества. Наиболее перспективными для применения в процессе ХМП в качестве обезжиривающего и диспергирующего компонентов являются следующие вещества: неонол 2В317-12, неонол 1720-21, оксиэтилированный изододециловый спирт, синтанол АСЦ 7-12, блок-сополимеры окисей этилена и пропилена БП 0358/86, БП 077-84, БП 078-84, БП 0595 или лапролы с молекулярной массой 2000-10000, обладающие хорошими диспергирующими свойствами. Введение одного из них или нескольких в определённом сочетании в кислую рабочую среду активирует поверхность металлов и способствует осаждению цинкового порошка.

Наконец, необходим ещё один химический компонент - регулятор скорости осаждения цинкового порошка. Без него механические цинковые покрытия будут иметь грубую крупнокристаллическую структуру и значительный разброс по толщине. Введение в кислую рабочую среду, кроме активирующих ПАВ, некоторых аминов и четвертичных аммониевых солей, способствует понижению скорости осаждения цинкового порошка. При этом цинковое покрытие приобретает мелкокристаллическую структуру и равномерную толщину в разных местах изделия.

На основании проведенных исследований в 1990 году получены два российских патента: на состав для механического цинкования и на способ механического цинкования стальных изделий. Были разработаны и освоены в производстве две активирующие добавки по ТУ 88 Литва 99-91:

Ликонда МЦ-10С, представляющая собой водный раствор неорганических и органических кислот, неорганических солей и ПАВ. Добавка предназначена для очистки поверхности обрабатываемых стальных изделий, нанесения на них медного подслоя и диспергирования цинкового порошка.

Ликонда МЦ-20С, представляющая собой водный раствор органической кислоты, неорганической соли и ПАВ. Добавка предназначена для осаждения слоя олова, активирования процесса формирования и регулирования скорости осаждения цинкового покрытия.

Выпускает добавки Ликонда МЦ-1 ОС и МЦ-20С ЗАО "Хемета" (Литва). В 1998 - 2000 г.г. ООО "Арбат" и ОАО "АВТОВАЗ" разработали и внедрили на ВАЗе аналогичные добавки ЦМ-1А и ЦМ-2А по ТУ 2482-006-43884713-99.

Механические факторы: Стеклянные шарики

В качестве инертных тел, с помощью которых механическая энергия, создаваемая вращающимся колоколом или барабаном, направляется на пластическую деформацию цинкового порошка и «набивает» его на поверхность обрабатываемых деталей, обычно используются стеклянные шарики. Они должны иметь форму, близкую к сферической, высокую механическую и химическую стойкость.

Как правило, для процесса химико-механического цинкования (ХМЦ) применяется смесь стеклянных шариков разных размеров - 0,2-5 мм. Стеклянные шарики больших размеров (2-5 мм) создают основной плакирующий эффект и "работают" на легкодоступных поверхностях, тогда как мелкие (0,2-1 мм) способствуют нанесению цинкового порошка в труднодоступных местах (отверстиях, канавках, щелях, резьбе и т.п.), а также сглаживанию поверхности цинка.

Фракционный состав рабочей смеси стеклянных шариков подбирается в зависимости от конфигурации, массы и размеров покрываемых деталей. Доля стеклянных шариков больших размеров (2-5 мм) для колокольных установок обычно составляет 65-75 %, для барабанных 25-50 %. Для цинкования легких небольших деталей рекомендуется использовать смесь из шариков диаметром 0,2-1 мм.

Объем рабочей смеси шариков в колоколе (барабане) обычно должен быть равен объему покрываемых деталей. При обработке тяжелых изделий с острыми углами, кромками и т.п. объем смеси стеклянных шариков необходимо увеличить в 1,5-2 раза по отношению к объему деталей.

На ВАЗе используются стеклянные шарики Уфимского завода текстильного стекловолокна (Башкирия) по ТУ 6-48-25-89 и ПО "Термоприбор" г. Клин по ТУ 25-11-869-77.

Цинковый порошок

Цинковый порошок для ХМЦ должен удовлетворять следующим требованиям: форма частиц близка к сферической; размеры 1-15 мкм; содержание фракции размера до 10 мкм около 90 %; содержание металлического цинка не ниже 95 %; основные примеси - свинец, кадмий, железо, медь, олово. Максимальное содержание каждой из примесей не должно превышать 0,06 г/г.

На основании Вазовских разработок ГИНЦВЕТ-МЕТ (г.Москва) и Беловский цинковый завод подготовили техдокументацию и начали промышленный выпуск цинкового порошка марки ПЦМЦ по ТУ 48-1414-8-91 для ХМЦ с содержанием металлического цинка не менее 96 % с размером частиц от 5 до 25 мкм.

Технологический цикл химико-механического нанесения цинковых покрытий

На Волжском автозаводе разработан технологический цикл ХМЦ в следующей последовательности: загрузка деталей в барабан; обезжиривание; промывка; травление; промывка; цинкование; сепарация стеклянных шариков; промывка; хроматирование; промывка; выгрузка из барабана и сушка.

Детали загружаются в барабан с помощью специального загрузочного устройства. Предварительно они взвешиваются на электронных весах и загружаются строго в соответствие с массой, определенной для каждого наименования деталей.

Обезжиривание обычное, щелочное с добавлением 0,1-1 г/л ПАВ. Травление производится в растворе серной кислоты 150-200 г/л с ингибитором ХОСП-10 0,25 - 0,5 г/л. Температура растворов обезжиривания и травления - 40-60°C, время обработки соответственно 5 и 15 минут, замена растворов производится ежемесячно.

Цинкование выполняется непосредственно во вращающемся барабане в несколько стадий. Вначале во вращающийся барабан с помощью гидроциклона загружаются стеклянные шарики. Применяют две смеси шариков № 1 и № 2. Смесь № 1 готовят из шариков размерами 0,15-0,63 мм и 0,63-1,1 мм, взятых в равных объёмах, и применяют их для обработки мелких деталей и деталей сложной конфигурации. Смесь № 2, применяемая для обработки более крупных деталей, состоит из 25 % шариков размерами 0,15-0,63 мм; 50 % - 0,63-1,1 мм и 25 % - 2-3 мм.

На ВАЗе химико-механическому цинкованию подвергают детали, мало отличающиеся по размерам, без особенностей геометрии, поэтому используется единая смесь шариков: диаметром 0,8 - 1,2 мм (70%) и 1,4-2,0 мм (30%).

Замену разрушенных и пополнение утерянных при цинковании стеклошариков производят их досыпкой по результатам ситового анализа. Для дополнительной очистки деталей и их химического меднения в барабан насосом подаётся добавка ЦМ-1А из расчёта 150 мл/м². Одновременно насосом закачивается пеногаситель ЭАП-40 из расчёта 5 мл/м². После подачи химикатов во вращающемся со скоростью 10 об/мин барабане в течение 10 минут происходит меднение деталей.

Далее для нанесения тончайшего слоя олова и активации поверхности в барабан автоматическим насосом подаётся добавка ЦМ-2А из расчёта 150 мл/м², время активации - 10 минут.

Цинковый порошок загружается во вращающийся барабан из вибрационного бункера автоматически, порциями по 300 - 500 г. с интервалом 3-5 минут в количестве, определяемом поверхностью загружаемых деталей и толщиной покрытия из расчёта 8 г/м² на 1 мкм покрытия. Время загрузки порошка зависит от его количества и при массе загрузки до 2 кг составляет 15 мин., до 4,5 кг - 20 мин. и до 6 кг - 30 мин. От начальной загрузки цинкового порошка до окончания процесса цинкования рН среды изменяется от 1,5 до 4,5. Уплотнение цинкового порошка производят при увеличении частоты вращения барабана на 2-3 об/мин без дополнительной загрузки в барабан цинкового порошка. Химикаты из барабана сбрасываются в сточные воды на операции сепарации, а отделенные от деталей стеклянные шарики перегружают в гидроциклон и используют повторно в следующем цикле цинкования. В момент сброса отработанного раствора его рН составляет 4,5 - 7. Далее следуют операции промывки, хроматирования и сушки.

Толщина покрытия, принятая на ВАЗе, 7-14 мкм. Коррозионная стойкость в соляном тумане не менее 96 часов до коррозии основного металла и не менее 48 часов для хроматной пленки. При толщине покрытия свыше 15 мкм коррозионная стойкость хроматированного покрытия составляет более 460 часов в солевом тумане. Хроматирование применяется обычное бесцветное либо радужное типа Ликонда 2АТ или АР-1.

Оборудование

Схема установки механического цинкования фирмы "Бласберг" изображена на рисунке 1. (см. прикрепленный файл). Установка представляет собой автооператорную автоматическую линию порталного типа с гибким программным управлением и бортовым компьютером. Автооператор перемещается по специальным опорно-портальным конструкциям, расположенным вдоль бортов ванн. Установка состоит из следующих основных узлов: загрузочное устройство (опрокидыватель) (3) весовая платформа (1); загрузочно-разгрузочная станция (5); барабаны - 2 шт.(13); автооператор (ходовая тележка) (2); ванны для обезжиривания (7); ванны для травления (9); станция механического цинкования (14); блок автоматической дозировки химикатов (18, 19, 20); система сепарирования и заправки стеклошариков (10); ванны для

радужного и бесцветного хроматирования; центрифуга (22, 23); кран (6); центральный пульт управления (11); гуммированный барабан объёмом 120 литров.

Оператору достаточно ввести в ЭВМ номер детали и массу партии и вся дальнейшая обработка деталей пойдёт по заранее заданной программе. Установка может работать и в ручном режиме.

Заключение

Химико-механическое цинкование расширяет возможности финишной обработки и заполняет нишу покрытия термообработанных и высокопрочных деталей без риска наводороживания и понижения механической прочности. ХМЦ является экологически приемлемым процессом, количество стоков очень мало и применяется простая химическая нейтрализация. Равномерность покрытия по толщине обеспечивает приемлемую коррозионную стойкость изделиям, не уступающую изделиям с гальваническим цинком. ХМЦ использует всего 10% электроэнергии от расходуемой при электроосаждении и, начиная с толщины 5-6 мкм и более, является более экономичным процессом, чем гальваническое цинкование.

"АВТОВАЗом" и ИХХТ Академии Наук Литвы создан процесс ХМЦ, защищенный двумя патентами, производятся все необходимые химикаты, цинковый порошок и стеклянные шарики. В настоящее время основные добавки выпускаются в Тольятти. Уже несколько лет механическое цинкование успешно работает на ф. "Нева-Нэйл" в Санкт-Петербурге.

Авторы полагают, что ХМЦ должно занять достойное место в ряду процессов поверхностной обработки в России.