РАЗДЕЛ VI. МАШИНОСТРОЕНИЕ

Лукьяненко В.С.¹, Сергиенко С.Н.², Клецова О.А.²**Обеспечение качества цинкового покрытия путем автоматизированного управления процессом гальванического осаждения**¹АО «Механический завод»²Орский гуманитарно-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»
(Россия, Орск)

doi: 10.18411/sr-10-02-2021-19

idsp: sciencerussia-10-02-2021-19

Аннотация

В данной работе рассмотрены основные проблемы автоматизации гальванического цинкования стальных изделий. Показаны основные виды дефектов, возникающих при автоматизации процесса гальванического цинкования, предложены пути устранения возникающих проблем. Разработан и автоматизирован метод управления процессом гальванического осаждения.

Ключевые слова: гальваническое цинкование, электролиты, электролиз, дефект, качество, автоматизация, осаждение.

Abstract

This paper discusses the main problems of automation of galvanic galvanizing of steel products. The main types of defects arising during the automation of the galvanic galvanizing process are shown, ways of eliminating the problems that arise are proposed. A method for controlling the galvanic deposition process has been developed and automated.

Key words: galvanic galvanizing, electrolytes, electrolysis, defect, quality, automation, deposition.

На сегодняшний день одним из эффективных методов защиты металлических изделий от коррозионного воздействия рабочей и окружающей среды является гальваническое цинкование. Широкое распространение цинкования можно объяснить анодным характером защиты. Электрохимический потенциал цинка составляет около 0,763, что меньше этого же параметра для черных металлов и сплавов, таких как железо, сталь, чугун, поэтому цинк защищает их от коррозии электрохимическим путем. Защитные свойства цинковых покрытий сохраняются даже при малой толщине слоя, а также при наличии пор и обнаженных участков.

При комнатной температуре в сухом воздухе цинк практически не окисляется, однако с повышением температуры до 225 °С скорость его окисления быстро возрастает. Стоит отметить, что покрываясь поверхностной пленкой основных гидрокарбонатов, цинк быстро разрушается даже при комнатной температуре в пресной воде и во влажном воздухе (особенно в присутствии CO₂ и SO₂).

Процессы гальванического цинкования, особенно те, в которых используются цианистые или аммиачные электролиты, являются очень вредными для здоровья людей, работающих в данной области производства. В связи с этим, а также в целях оптимизации технологического процесса, и повышения его эффективности в настоящее время проектируются и совершенствуются системы автоматизированного автоматического управления процессами гальванического цинкования. Автоматизация процесса гальванизации позволяет сократить контакт рабочего персонала с вредной средой.

При гальваническом процессе покрытия деталей в качестве электролита применяют обычно раствор соли осаждаемого металла (в электролит вводят также некоторые компоненты, улучшающие свойства покрытий и увеличивающие электрическую проводимость электролита и т.д.). Анодами служат пластины из осаждаемого металла, а катодами - предварительно очищенные и подготовленные детали, подлежащие покрытию.

Процесс электролиза состоит из следующих этапов: получение в электролите ионов осаждаемого металла; перенос полученных ионов к детали-катоде; переход ионов металла в атомарное состояние; осаждение атомов на поверхности детали; формирование кристаллической решетки.

Электролиз может проводиться с применением растворимых и нерастворимых анодов. В случае проведения электролиза с растворимым анодом, изготовленным из осаждаемого на поверхности детали металла, он постепенно растворяется в электролите, образуя новые ионы металла взамен выделившихся на катоде, тем самым поддерживая требуемую концентрацию металла в растворе. В тех случаях, когда происходит нанесение покрытия на внутреннюю поверхность цилиндрических деталей малого диаметра и большой длины, допускается применение нерастворимых анодов. Нерастворимые аноды изготавливаются из металла или сплава, который в данном электролите не растворяется (чаще всего используется свинец), или из графита. При осаждении металлов из цианистых электролитов в качестве нерастворимых анодов используют стальные аноды, а в кислых - оцинкованную проволоку. На нерастворимых анодах при электролизе обычно выделяется кислород.

Процесс электролиза при заданном составе электролита характеризуется тремя основными показателями: кислотностью электролита, выраженной в граммах на литр, или в единицах pH; температурой электролита; катодной плотностью тока в амперах на квадратный дециметр.

Качество гальванических покрытий определяется их внешним видом, прочностью сцепления с основным металлом, толщиной и пористостью. Допускается наличие рисок, царапин, отдельных шероховатостей и несквозных пор, легко устраняемых при последующем полировании. Допустимыми дефектами являются также высохшие подтеки воды и разные оттенки.

При автоматизированном процессе гальванического цинкования иногда возникают проблемы, связанные с несовершенством действующих технологий, в результате чего появляются дефекты покрытия, которые значительно ухудшают как защитные свойства, так и внешний вид изделий. Причин для образования дефектов чаще всего две: нарушение технологических операций в процессе цинкования и недостаточно высокое качество поверхности покрываемого металла.

Рассмотрим основные проблемы связанные с технологическим процессом, которые решаются при автоматизации гальванического цинкования:

- недостаточная адгезия - чаще всего такой вид брака приводит к необходимости выполнять оцинковку заново, что приводит к дополнительным материальным затратам. Недостаточное сцепление может наблюдаться между основным металлом и покрытием. Причиной чаще всего является брак в процессе подготовки поверхности;
- отслаивания основного покрытия от подслоя – причинами дефекта является недостаточная промывка после меднения или декапирования, наличие подслоя меди или пятен меди на поверхности. Для исключения данной проблемы следует выполнять регулярные испытания на общую адгезию;
- питтинг - представляет собой коррозию, в результате которой в металле образуются ямки и полости. При таком дефекте наносится повторное

покрытия или деталь бракуется. Питтинговая коррозия образуется при наличии в электролите посторонних примесей, завышенной плотности тока, недостаточном перемешивании электролита, пониженной температуры и pH;

- шероховатость покрытия - встречается достаточно часто. Для возникновения данной проблемы существует две категории причин: те, которые возникают на предварительном этапе — некачественно выполненная подготовка изделий: шлифовка, очистка и те, которые возникают в процессе нанесения покрытия: наличие в электролите твердых частиц, нарушение технологических режимов. В первом случае от исполнителя требуется выполнить дополнительную обработку поверхности, а во втором - осуществить фильтрацию и коррекцию электролита;
- неоднородность внешнего вида - ей подвержены детали с блестящим покрытием. Неоднородность внешнего вида выражается в матовых пятнистых участках неправильной формы и разных размеров. Причиной служат чрезмерное травление и нарушение пропорции компонентов электролита или присутствие примесей. Еще одной причиной является повышенная пористость покрытия;
- хрупкость покрытия - может быть вызвана наличием в электролите органических загрязнений, высокой концентрацией цинка, недостаточным количеством циана или щелочи или значительной температурой электролита. Для выявления причин возникновения дефекта следует выполнить анализ электролита;
- темный цвет покрытия - вызывается наличием в электролите примесей.

Таким образом, основной причиной дефектов является несоблюдение режимов автоматизации технологических процессов. В связи с этим актуальным является автоматизация управлением процессом гальванического осаждения.

Равномерность гальванических покрытий зависит от многих факторов и в первую очередь, от состава электролита и режима работы.

В зависимости от состава электролиты можно разделить на две группы: простые и сложные. К первой группе относятся в основном все кислые электролиты, ко второй - щелочные и кислые электролиты. В сложных электролитах ток распределяется более равномерно даже на деталях сложного профиля, поэтому и покрытия получаются равномерными по толщине. Способность электролита давать равномерные по толщине покрытия на деталях сложной формы характеризуется величиной, которая называется рассеивающей способностью электролита.

Для улучшения условий осаждения необходимо подбирать электролиты с высокой рассеивающей способностью. Наибольшей рассеивающей способностью обладают сложные электролиты и, в первую очередь, цианистые, наименьшей - хромовые электролиты.

Так при осаждении из раствора сульфата цинка образуется светло-серое, матовое, равномерное покрытие с хорошей адгезией. С введением поверхностно активных веществ (ПАВ) покрытие становится темно-серым. Добавка NH_4Cl (1,08 моль/л) в электролит, содержащий ZnSO_4 и ПАВ, приводит к получению покрытия со слабым блеском. Несмотря на то, что выход по току при осаждении цинка из водного раствора содержащего ZnSO_4 без ПАВ и в присутствии ПАВ примерно одинаков (близок к 100 %), на покрытии, получаемом из электролита с ПАВ, наблюдалось скопление пузырьков газа, увеличивающееся с ростом толщины осадка. Следует отметить, что при введении добавки NH_4Cl изменяется внешний вид покрытия, от полублестящего до блестящего, при увеличении ее концентрации от 1,08 до 2,06 моль/л. Присутствие добавки ПАВ в двухкомпонентном электролите цинкования,

содержащим ZnSO_4 , NH_4Cl , придает осадку цинка желтоватый оттенок, который пропадает с ростом концентрации NH_4Cl и покрытие становится светло серым. При увеличении длительности электролиза в двухкомпонентных электролитах с добавками ПАВ, также как и в электролитах состава ZnSO_4 + ПАВ наблюдается снижение выхода по току, за счет выделяющегося водорода и изменяется структура поверхности.

Введение борной кислоты, играющей роль буферной добавки и комплексообразующей добавки, в электролите цинкования приводит к тому, что при плотностях тока 0,5; 0,8 А/дм^2 выход по току выравнивается и лежит в пределах 97-99 %. При более высоких плотностях тока (1,0 А/дм^2) выход по току зависит от толщины покрытия, что также может свидетельствовать об изменении скорости выделения водорода при наращивании покрытия. Подтверждением этому является изменение состояния поверхности цинкового покрытия осажденного из трехкомпонентного электролита без добавки ПАВ в зависимости от толщины покрытия.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет рекомендовать для практического использования многокомпонентный электролит содержащий: ZnSO_4 (0,62 моль/л) + NH_4Cl (2,06 моль/л) + H_3BO_3 (0,16 моль/л) + ПАВ, работающий в диапазоне плотностей тока от 0,5 до 1,5 А/дм^2 при температуре 10-29 °С, обладающий максимальным значением рассеивающей способности (РС) от 30 до 36 %. Результаты электроосаждения цинка из электролита состава: ZnCl_2 (0,29 моль/л) + NH_4Cl (3,2 моль/л) + ПАВ, предлагаемого состава сопоставлялись с данными, полученными при электроосаждении цинка из электролита, разработанного фирмой «Коламбия Кемикал Корпорейшн». Как следует из проведенных экспериментальных исследований, катионактивная добавка ПАВ, рекомендуемая фирмой для хлористых электролитов цинкования, может использоваться для электролитов, содержащих ZnSO_4 и NH_4Cl .

Улучшение электрического режима осаждения может производиться реверсированием тока, т.е. периодическим переключением полюсов так, чтобы процесс анодного растворения покрытия по количеству расходуемого электричества составлял не более 10-15 % от общего расхода постоянного тока. Сущность этого способа заключается в периодическом переключении полюсов на шинах ванн посредством автоматического реле времени. Соотношение катодных и анодных периодов обработки деталей в электролите обычно выбирают равным от 10:1 до 15:1. Например, процесс осаждения металла длится 10 с, а процесс анодного растворения, полученного покрытия - 1 с и так в течение всего заданного времени осаждения. В процессе реверсирования тока на поверхности деталей происходят следующие явления:

1. Частичное растворение металлического покрытия, происходящее наиболее интенсивно на вершинах дендритных наростов, создающих шероховатость покрытия, в результате чего поверхность металлического слоя периодически сглаживается, светлеет и к концу процесса становится полублестящей;
2. Пузырьки водорода, находящиеся на поверхности деталей, при анодном переключении полностью исчезают, чем устраняется частый вид брака - питтинг, т.е. крупная водородная пористость покрытия. Под действием кислорода, выделяющегося на деталях при анодном переключении, частично снижается насыщение покрытия водородом, создающее так называемую водородную хрупкость деталей;
3. Параллельно с явлениями, происходящими на катоде, при переключении полюсов устраняется пассивирование растворимых анодов, имеющее место при повышенных плотностях тока. Этим достигается возможность повышать плотность тока в 23 раза при сохранении высокого качества покрытий;

4. Наряду с указанными положительными свойствами следует учитывать, что реверсирование тока на 10-15 % снижает фактический выход по току, а следовательно, и скорость осаждения.

Метод реверсирования тока пригоден для всех видов гальванических покрытий кроме никелирования, для которого анодное переключение даже на доли секунды приводит к отслаиванию покрытия.

Весьма эффективным (особенно при хромировании) является первоначальный «толчок» тока, т.е. многократное повышение плотности тока в течение первых секунд с последующим снижением ее до рабочей величины. Иногда такое толчкообразное, импульсное осаждение металла может применяться в течение всего процесса с периодическим выключением тока через каждые несколько секунд.

Наконец, для получения ровных, беспористых покрытий с равномерно сглаженной поверхностью можно рекомендовать применение асимметричного переменного тока промышленной частоты (рисунок 1).

При пропускании через диоды переменный ток делится на две ветви, каждая из которых способна давать выпрямленный ток. При равенстве сопротивлений в обеих ветвях в гальваническую ванну поступает обычный переменный ток с частотой 50 Гц, и осаждения или растворения металла не происходит.

Рисунок 1. Диаграмма распределения силы тока в установке питания ванн асимметричным переменным током.

При установке в обеих ветвях реостатов, позволяющих регулировать силу анодного и катодного процессов, в ванне может происходить либо анодное растворение металла, либо гальваническое осаждение, или смешанный процесс катодного осаждения металла, прерываемый 50 раз в секунду за счет его анодного растворения. При этом если установить реостаты так, чтобы на процесс осаждения тратилось 80-90 % тока, а остальной ток расходовался на анодное растворение получаемого покрытия, то наблюдается сглаживание покрытия, как это имеет место при осаждении покрытий с реверсированием тока. Этот метод пригоден для всех видов электролитов.

1. Березин Н.Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений. 2006.
2. Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров. Вирбилис С. Справочное издание под ред. А.Ф. Иванова // перевод с польского. – М.: Металлургия, 1990. – 208 с.
3. Факторы, влияющие на равномерность гальванических покрытий. Электронный ресурс. Режим доступа: [https://ecm-zink.ru/info/stati/factoryi-vliyayushhie-na-ravnomernost-galvanicheskikh-pokryitij.html].