Slitinový povlak zinek nikl

Ing. Petr Goliáš

Schlötter Galvanotechnik

Slitinový povlak zinek nikl je dnes již velmi rozšířeným typem galvanické povrchové úpravy. Spolu s následnými pasivacemi a utěsněními představuje v praxi stále více požadovaný vysoce kvalitní systém povrchové ochrany ocelových a litinových dílů, především součástí pro automobilový průmysl.

VLASTNOSTI A PŘEDNOSTI

Slitinový povlak zinek nikl se v porovnání se zinkovým povlakem a slitinovým povlakem zinek železo vyznačuje několika zásadními odlišnostmi. V následujícím přehledu jsou uvedeny hlavní z nich.

- Snížená tvorba korozních produktů

Korozní produkty slitinových povlaků zinek nikl mají v porovnání se zinkovými povlaky podstatně méně objemné korozní zplodiny. Tato vlastnost zvyšuje bariérovou ochranu proti korozi a využívá se jí také při náhradě toxických kadmiových povlaků při výrobě povrchově chráněných závitových komponent letadel.

- Žádná kontaktní koroze s hliníkem a jeho sloučeninami

Zinkové povlaky a slitinové povlaky zinek železo vykazují v prostředí 5 % NaCl (měřeno proti standardní vodíkové elektrodě) nižší potenciál než hliník. Naproti tomu slitinový povlak zinek nikl s 12 až 15 % niklu má potenciál shodný. To v praxi umožňuje ve vodivém prostředí kombinovat oba druhy materiálu případně používat pro oba materiály neizolované spoje.

- Tepelně stabilní ochrana proti korozi

Teplota tání zinku je za normálního tlaku 419 °C. Slitina zinku s 12 až 15 % niklu taje při teplotách přes 700 °C. Proto je slitinový povlak zinek nikl často aplikován jako protikorozní ochrana ocelových dílů v motorovém prostoru automobilů případně na jiných místech se zvýšenou teplotou.

- Dobrá přilnavost pro nanášení následných organických povlaků

Některé komponenty automobilů upravovány také organickými povlaky. Rozšířená je aplikace s kataforetickým případně práškovým lakováním. Slitinový povlak zinek nikl v těchto systémech zvyšuje korozní ochranu. V kombinaci s KTL jsou o zejména pohledové černé díly, v kombinaci s práškovým lakováním pak např. brzdy sportovních automobilů viditelné pod koly z lehkých slitin.

- Vynikající ochrana proti korozi základního materiálu

Slitinové povlaky zinek nikl s obsahem niklu 12 až 15 % poskytují vynikající ochranu proti korozi oceli nebo litiny. Při obsahu niklu 12 až 15 % se vylučuje čistá tzv. γ fáze. Při tloušťce slitinového povlaku zinek nikl 8 µm dosahují v dále neupraveném stavu v testu v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227 NSS korozní odolnosti 900 hod do tvorby prvních korozních produktů železa. V pasivovaném případně v utěsněném stavu pak hodnoty překračují 1.200 hod.

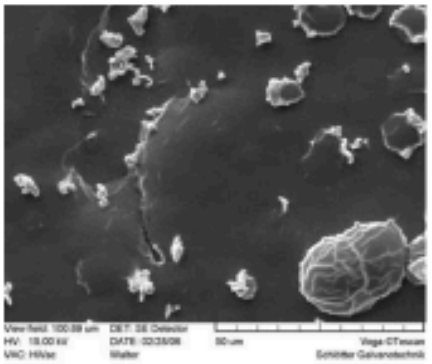
- Dobrá otěruvzdornost

Slitinové povlaky zinek nikl jsou v důsledku obsahu legury v porovnání se zinkovými povlaky případně se slitinovými povlaky zinek železo tvrdší a tedy i odolnější vůči otěru. Zinkové povlaky mají tvrdost v rozsahu 40 až 150 HV, povlaku zinek železo 100 až 130 HV. Slitinový povlak zinek nikl dosahuje v závislosti na typu galvanické lázně a obsahu niklu ve slitině tvrdosti 410 až 450 HV.

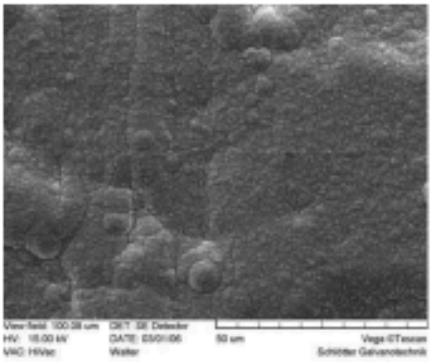
- Žádná tvorba whiskerů

Povlaky vyloučené z alkalických zinkovacích lázní jsou náchylné ke tvorbě whiskerů. Monokrystaly (whiskery) se vytváří v období několika dnů až týdnů po pokovení. Prorůstáním porušují strukturu vyloučeného zinkového povlaku a následně i ochrannou pasivační a utěsňovací vrstvu a způsobují tak kromě drsnosti hlavně porušení protikorozní ochrany povlakového systému. Slitinové povlaky zinek nikl touto nectnostní netrpí.

Obr. 1: Whiskery na Zn povlaku (24 hod, 50 °C)



Obr. 2: Povlak ZnNi bez whiskerů (24 hod, 50 °C)



TYPY SLITINOVÝCH LÁZNÍ ZINEK NIKL

Slitinový povlak zinek nikl je možné vylučovat ze dvou základních typů lázní. Slabě kyselé a alkalické. Oba typy lázní poskytují vylučovaným povlakům požadovanou tepelnou a protikorozní ochranu, v některých vlastnostech, jako je např. rozložení tlouštěk slitinového povlaku, vylučovací rychlost, proudový výtěžek, vhodnost použití při pokovení litinových dílů, možností následné černé pasivace se, však liší. Liší se také náročností na technologické vybavení, systémem rozpouštění anod, koncentrací kovů v lázni, ionty zajišťujícími vodivost, celkovou solností či postupem úpravy odpadních vod, analytickými metodami, apod.

- Slabě kyselá slitinová lázeň zinek nikl

Slabě kyselá lázeň zinek nikl vylučuje slitinový povlak s 12 až 15 % niklu zaručujícími jeho požadované vlastnosti v širokém rozsahu katodických proudových hustot od 0,5 do 4 A/dm^2. Předností je možnost přímého pokovení litinových dílů a vyšší vylučovací rychlost uplatňující se např. při hromadném pokovení geometricky jednoduchých dílů. Nevýhodou je nerovnoměrné rozložení tlouštěk.

Obsah zinku i niklu v lázni se pohybuje v rozmezí 28 až 35 g/l, přičemž poměr obou kovů je udržován od 1,0 do 1,2 : 1 ve prospěch zinku. Lázeň je formulována na bázi chloridu draselného. Koncentrace chloridů se pohybuje v rozmezí 160 až 180 g/l. Kyselina boritá sloužící jako pufr je v moderních elektrolytech nahrazena octanem draselným v koncentracích okolo 60 g/l. Galvanické přísady na organické bázi jsou do lázně průběžně dávkovány na základě prošlého náboje popř. výnosu. Mají za úkol zajišťovat stabilní chod lázně a vylučování slitiny požadovaných vlastností.

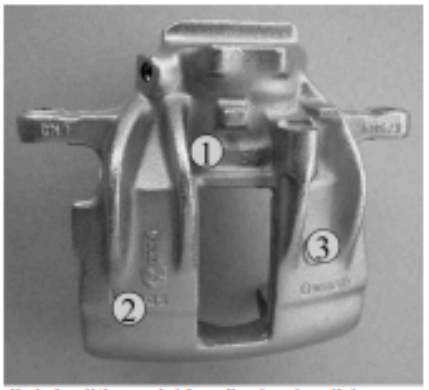
Pracovní teplota se pohybuje mezi 28 a 32 °C. Pro správné vylučování slitiny v požadovaném rozmezí je potřebné její přesné udržování.

Hodnota pH se pohybuje ve slabě kyselé oblasti v úzkém rozmezí 5,3 až 5,6. Výhodným se ukazuje automatická kontrola a úprava hodnoty.

Střední katodická proudová hustota se pohybuje v závislosti na typu pokovení mezi 0,5 a 2,0 A/dm^2. Nižší hodnoty vedou ke spoluvylučování kovových nečistot a hlavně povlaku s vysokým obsahem niklu. Vyšší hodnoty zpravidla způsobují napalování vylučovaného slitinového povlaku. Vylučovací rychlost při katodické proudové hustotě 1 A/dm^2 se pohybuje v rozmezí 0,18 až 0,24 µm/min. V lázni se zpravidla používají rozpustné zinkové a niklové anody na dvou oddělených proudových okruzích s poměrem

proudů 4 : 1. Z praxe jsou známy i případy rozpouštění zinkových anod a doplňování niklu do lázně rozpouštění síranu popř. chloridu nikelnatého.

Obr. 3: Pokovení litinového dílu ve slabě kyselé slitinové lázni zinek nikl



Měřicí bod	Tloušťka (µm)	Slitina (% Ni)
1	7	12
2	22	12,5
3	12	12,5

- Alkalická slitinová lázeň zinek nikl

Alkalická slitinová lázeň zinek nikl vylučuje rovněž povlak s požadovanými 12 až 15 % niklu. Na rozdíl slabě kyselé lázně poskytuje podstatně lepší rozložení tlouštěk vylučovaného slitinového povlaku. Této přednosti se využívá při pokovení tvarově složitých součástí. Další předností je pokovení s pomocnými anodami přinášející možnost dalšího zlepšení rozložení tlouštěk slitinového povlaku případně až zdvojnásobení plochy pokovovaného zboží na jedné katodové tyči a tím zvýšení hospodárnosti technologického procesu. V praxi se používají univerzální lázně i speciální lázně pro bubnové i pro závěsové pokovení.

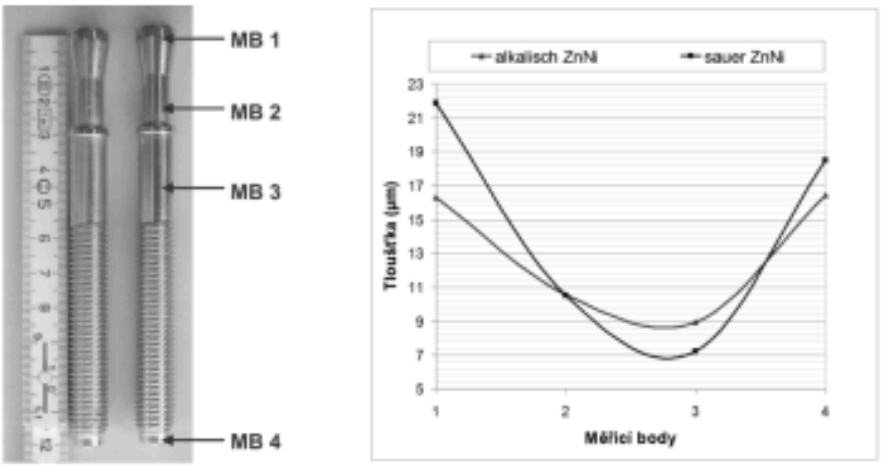
Obsah zinku i niklu je ve srovnání s kyselou lázní podstatně nižší a pohybuje u zinku v rozmezí 6 až 10 g/l, nikl pak v rozmezí 0,6 až 1,5 g/l. Lázeň je formulována na bázi hydroxidu sodného. Jeho koncentrace se pohybuje v rozmezí 90 až 130 g/l. Se stářím lázně narůstá obsah uhličitanu sodného zvyšující celkovou alkalitu elektrolytu. Koncentrace nad 60 g/l může způsobovat provozní problémy. Galvanické přísady jsou také na organické bázi a jejich průběžné dávkování je prováděno na základě prošlého náboje popř. výnosu. Stejně jako u kyselé varianty mají za úkol zajišťovat stabilní chod lázně a vylučování slitiny požadovaných vlastností. Na rozdíl od slabě kyselého elektrolytu se nikl do lázně dodává ve formě tekuté přísady obsahující síran nikelnatý. Pro udržení kovů (zinek a nikl) v alkalickém prostředí v rozpuštěné formě obsahuje lázeň komplexní činidla.

Pracovní teplota se v závislosti na typu elektrolytu pohybuje mezi 25 a 35 °C. Pro správné vylučování slitiny v požadovaném rozmezí je potřebné její přesné udržování v rozmezí ± 2 °C.

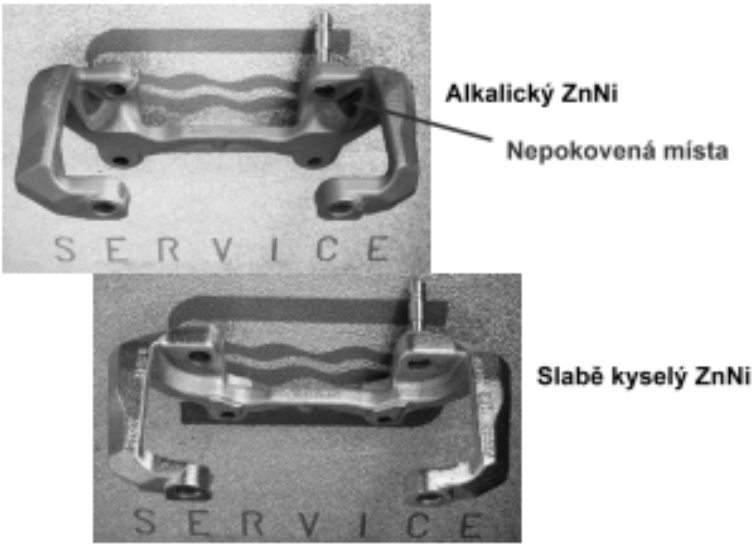
Střední katodická proudová hustota se pohybuje v závislosti na typu pokovení mezi 0,5 až 3,5 A/dm². Nižší hodnoty vedou ke společnému vylučování kovových nečistot a povlaku s vysokým obsahem niklu. Vyšší hodnoty způsobují napalování vylučovaného slitinového povlaku. Anodická proudová hustota se liší podle typu použitých anod. U pevných anod má překročit 15 A/dm², aby se zabránilo usazování rozkladných produktů na anodách. Vylučovací rychlost bubnových lázní při katodické proudové hustotě 1 A/dm² se pohybuje mezi 0,16 až 0,22 µm/min. U závěsových lázní je při 2,5 A/dm² dosahovány rychlosti 0,27 až 0,35 µm/min.

V pracovních vanách se používají nerozpustné ocelové anody. Zpravila niklové nebo ocelové poniklované. Použití membránových technologií vyžaduje oddělení anolytového a katolytového prostoru za použití speciálních keramických membrán. Anolytem je podle typu membrán hydroxid sodný nebo kyselina sírová. Zinkové anody se rozpouští mimo pracovní vanu v ocelových koších v rozpouštěcí vaně v paralelním okruhu. Nikl se do lázně dodává ve formě tekuté přísady. Pro odstraňování sody se využívají speciální, diskontinuálně pracující vymrazovací zařízení.

Obr.: 4: Rozložení tlouštěk na bubnovém dílu pokoveném ve slabě kyselé a alkalické lázni zinek nikl



Obr.: 5: Rozdíl v zabíhavosti slabě kyselé a alkalické lázně zinek nikl na litině



PASIVACE

Pasivace slouží k ochraně vylučovaného slitinového povlaku zinek nikl. Reakcí je na jeho povrchu vytvářena bariérová ochrana. Pasivační vrstvy dosahují tlouštěk ca 80 až 300 nm. Obsahují sloučeniny trojmocného chromu, dále zpravidla fluoridy, některé typy sloučeniny kobaltu a také rozpuštěné kovy zinek a nikl. K dispozici je několik barevných provedení - transparentní, iridizující, modrá a černá.

Pasivační lázně. Jeho absence znamená ztrátu tzv. samohojivého efektu fungujícího jako tzv. dálkové ochranné působení. Projevuje se především u zpracování zboží v bubnech, kde v důsledku přesypávání zboží dochází k jeho poškrábání a místnímu porušení pasivační vrstvy. Úkoly šestimocného chromu

částečně převzaly sloučeniny kobaltu, které však neochvějně směřují na index zakázaných látek. Další možností je aplikace speciálních zařízení, kde se pasivace, ale i následné utěsnění a sušení, odehrávají v centrifugových koších. Mimo sníženého poškození pasivační vrstvy poškrábáním se v porovnání s klasickou pasivací v bubnech projevuje i úspora nákladů docílená ca 5-ti až 10-ti násobným snížením výnosu pasivační lázně.

Korozní odolnost do koroze zinku při testu v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227 NSS splňuje předpisy dané jednotlivými automobilkami. Na závěsu překračuje v temperovaném i netemperovaném stavu 240, častěji pak 360 hod. Výjimkou je černá pasivace, kde je korozní odolnost nižší, 120 až 240 hod. Černá pasivace je také náchylná ke korozním průrazům a prokorodování až na základní materiál. U bubnového zboží se překračuje hodnota 168, častěji pak 240 hod. Velmi záleží na technologii nanášení.

Pasivační vrstvy se vytváří ponorem pokoveného zboží v pasivačních lázních. Pro některé pasivační lázně je před samotnou pasivací potřebné slitinový povlak aktivovat. Používá se ponor ve zředěné kyselině např. sírové, dusičné nebo i metansulfonové. Pracovní teploty pasivačních lázní a doby ponoru jsou závislé na typu lázně.

Pasivace transparentní a modré vylučující vrstvy tloušťky okolo 80 až 100 nm, pasivace tlustovrstvé a černé vylučují povlaky o tloušťce cca 200 až 300 nm. Jejich předností je větší bariérová ochrana.

Při reakci slitinového povlaku s pasivační lázní dochází k částečnému rozpouštění kovů z povlaku, případně také železa z nepokovených ploch dílů. Negativní vliv cizích kovů v lázni se projevuje barevnými změnami a především snížením korozní odolnosti. Nadměrně znečištěnou lázeň je potřebné buď nově nasadit nebo cizí kovy odstranit selektivním iontoměničem.

Pro správné vytvoření pasivační vrstvy je významný rovnoměrný pohyb pasivační lázně okolo povrchu pokoveného zboží. Toho se dosahuje čeřením lázně vzduchem případně systémem Venturiho trysek. U bubnového pokovení je předností pasivace v odstředivkových koších. U černě pasivovaných dílů a dílů náchylných k poškrábání se využívá střídavého otáčivého pohybu.

UTĚSNĚNÍ

Utěsnění slouží k následné úpravě pasivovaných slitinových povlaků zinek nikl. Na povrchu vytváří transparentní ochranný film zvyšující korozní odolnost celého ochranného povlakového systému, sjednocuje vzhled pasivační vrstvy, zvyšuje odolnost proti otěru a snižuje koeficient tření.

Při testu v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227 NSS je zaznamenáváno u závěsového i bubnového zboží zvýšení přibližně o 30 až 50 %. V případě zvýšených nároků na korozní odolnost se aplikuje dvojnásobný ponor s mezisušením.

Při pokovení spojovacího materiálu nebo otáčivých dílů je v praxi velmi často kladem důraz na snížení koeficientu tření. K tomuto účelu byly vyvinuty speciální přísady, které tento koeficient snižují. Kontrola přítomnosti je možná UV světlem při vlnové délce 340 až 380 nm.

Utěsňovací vrstvy se nanášejí ponorem. Mohou se aplikovat na suché i mokré díly. Před sušením je zařazován ofuk dílů. Teplota sušení je významným faktorem pro správnou polymeraci utěsňovací vrstvy. Při nižších teplotách není polymerace dosaženo a utěsňovací vrstva může následně přijímat vzdušnou vlhkost. Tím se zhoršuje kvalita protikorozní ochrany vyloučeného povlakového systému.

Pro utěsnění jsou k dispozici lázně na organické, anorganické či směsné bázi.

Do skupiny následných úprav se řadí také tzv. dodatečný ponor. Ten je aplikován na černě pasivované díly, když není možno použít utěsňování. Důvodem mohou být předčasné průrazy v černé pasivační vrstvě a tím způsobená ztráta korozní odolnosti nebo negativní vliv utěsnění na funkci povrchově upraveného dílu (např. ztráta elektrické vodivosti, bariéra proti další povrchové úpravě např. lakováním apod.)

VYUŽITÍ V PRAXI

Slitinový povlak zinek nikl je aplikován především na součásti automobilů. V motorovém prostoru se používají zinkoniklované držáky motoru a pohonu, ovládací páky motoru a vedlejších agregátů, spojovací prvky, skříně zámků, součásti výfukového potrubí, rozvody provozních kapalin, atd. V brzdovém systému se slitinovým povlakem zinek nikl chrání třmeny a držáky brzd, části potrubního systému a spojovací materiál. Na podvozku se jedná o hřídele, součásti tlumičů, spojovací materiál atd. Dalšími odběrateli jsou zpracovatelé ocelových pásů, výrobci vlakových souprav a letadel.

ZÁVĚR A VÝHLEDY

Slitinový povlak zinek nikl v praxi prokazuje své pozitivní vlastnosti a zaznamená se stále širší uplatnění při výrobě komponent automobilů z celého světa. Použití moderních velkokapacitních galvanických automatů umožňuje optimalizaci nákladů a otevírá tak cestu k aplikaci i u menších modelů nebo levnějších automobilů.
Další vývoj směřuje ke zvýšení účinnosti a provozní stability zinkoniklovacích elektrolytů, zlepšení rozložení tlouštěk slitinového povlaku, formulaci lázní pokovujících s co největší jistotou neušlechtilé automatové oceli, náhradě kobaltu v pasivačních lázních a zvýšení užitných vlastností utěsňovacích lázní.

LITERATURA

1. Dr. Roland PFIZ, Zink-Nickelabscheidung
   Verfahrenübersicht, Schichteigenschaften, Nachbehandlung

2.Ralph KRAUß, Zink-Nickel sauer oder alkalisch? Ein Systemvergleich

3.Firemní návody firmy SCHLÖTTER GALVANOTECHNIK, Geislingen, Německo