

разрыву увеличивается с 595 до 635 МПа при одновременном снижении показателей пластичности. Под воздействием режущего инструмента наиболее заметно изменяется структура приповерхностных слоев металла (рис. 3). Зерна приобретают вытянутую дугообразную форму со следами полос скольжения.

Наблюдаемый рост прочностных и падение пластических свойств стали, фиксируемые в макрообъеме металла при механических испытаниях, обусловлены изменением состояния поверхностных слоев, получивших наклеп в результате деформационного воздействия режущего инструмента.

Различная динамика накопления деформации в процессах калибрования или обточки поверхностных и центральных слоев стали предопределяет различия в термодинамическом состоянии отдельных сечений холоднодеформированного или обточенного металла, а следовательно, и неодинаковую степень развития в них процессов рекристаллизации при выполнении операций термообработки.

Наблюдаемое незначительное развитие процессов деформации в центральных слоях металла способствует получению в них критических степеней деформации и приводит при последующей термообработке к неодинаковой степени разви-

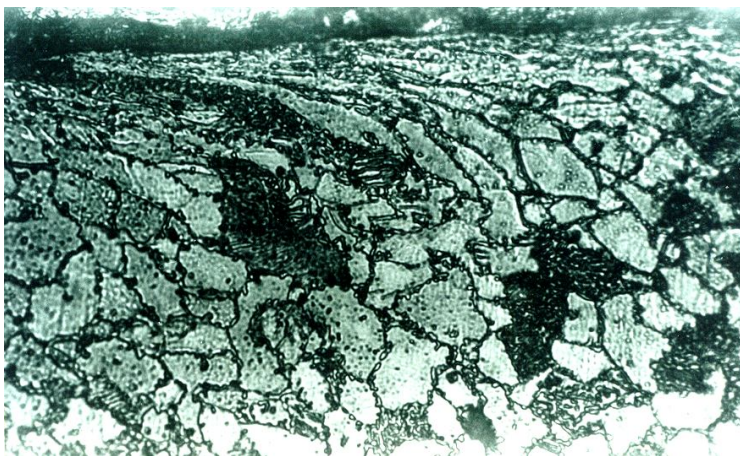


Рис. 3. Микроструктура поверхности стали после обточки

тия процессов рекристаллизации и формированию неоднородной структуры и свойств по сечению стали.

В свою очередь, это предопределяет специфику формирования подходов к проектированию режимов рекристаллизационного отжига на основе учета характера предшествующей холодной пластической деформации или поверхностной механической обработки.

Реализация указанного подхода предполагает сокращение длительности процессов термообработки калиброванной или обточенной стали для пружинных клемм и снижение энергетических затрат на их выполнение.

Библиографический список

1. Разработка и совершенствование технологии производства пружинных клемм / Кривошапов В.В., Вершигора С.М., Мезин И.Ю., Чукин В.В. // Производство проката. 2000. № 7. С. 21–24.
2. Изменение механических свойств и шероховатости поверхности металла при обточке и калибровании / Корчунов А.Г., Чукин В.В., Пивоварова К.Г., Челищев В.Н. // Производство проката. 2004. № 9. С. 31–33.

УДК 621.357.7

Д.М. Закиров, Б. Зоннтаг, П.-Р. Добровольскис, П. Юзикис

ОПЫТ ЦИНКОВАНИЯ КРЕПЕЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ В ЦИАНИСТЫХ И КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ В ОАО «БелЗАН»

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии различных стальных изделий, в том числе крепежных, работающих как в наружной атмосфере, так и в закрытых помещениях с повышенной влажностью или загрязненных агрессивными газами. Для получения цинковых покрытий применяют различные способы цинкования: горячий, диффузионный, электролитический, а также способ распыления. Наиболее широко

применяют горячий и электролитический способы цинкования. Однако при цинковании горячим способом образуются утолщения, наплывы на отдельных частях поверхности. Это является причиной, практически исключающей применение горячего цинкования изделий сложной конфигурации, с узкими отверстиями и резьбой.

Электролитический способ является наиболее пригодным для цинкования крепежных изделий.

Таблица 1

Составы цианистых электролитов цинкования

Компоненты электролитов	Состав электролитов, г/л		
	Низкоцианистые	Среднецианистые	Высокоцианистые
1. Цинк (мет.)	6–12	15–25	30–40
2. Натрий цианистый	9–25	30–70	75–140
3. Натрия гидроокись	65–85	65–85	65–85
4. Соотношение цинк : цианистый натрий	1 : 1,0–2,0	1 : 2,0–2,7	1 : 2,5–3,5

Полученное цинковое покрытие толщиной от 9 до 15 мкм, дополнительно обработанное в растворах пассивирования, надежно защищает стальные изделия от коррозии, имеет хороший декоративный вид, является довольно ровным по толщине, т.е. не искажает резьбу. Среднюю толщину покрытия можно достаточно точно регулировать количеством пропущенного тока через электролит. Электролитическое цинковое покрытие отличается хорошим сцеплением с основой и пластичностью, что является немаловажным для деталей крепежа. В настоящее время электролитическое цинкование является важнейшим методом защиты стали от коррозии и имеет самое широкое распространение среди других гальванических методов. Подсчитано, что 6,6%, или 0,5 млн т, от всего мирового производства цинка используется в гальванике только в автомобильной промышленности [1]. По другим оценкам электролитическое цинкование составляет около 50–60% от общего объема гальванических производств как по площади обрабатываемой поверхности, так и по объему используемых электролитов [2].

Электролиты цинкования разделяют на две основные группы: простые кислые и сложные комплексные [3, 4]. Из простых электролитов наиболее широко применяются хлористые, из комплексных – цианистые и цинкатные (щелочные). В настоящей статье рассмотрим некоторые особенности процесса цинкования в хлоридных и цианистых электролитах, а также способы повышения коррозионной стойкости полученных покрытий.

Цинкование крепежных и других изделий в ОАО «БелЗАН» в цианистых электролитах проводится уже несколько десятилетий. Цинкование в кислых электролитах начато в середине 1990-х годов.

Цинкование в цианистом электролите

Первый цианистый электролит цинкования запатентован в середине 19-го столетия. Однако началом широкого промышленного применения цианистого цинкования является 4-е десятилетие прошлого столетия [5]. Цианистые электролиты цинкования, как и цианистые электролиты для осаждения других металлов, имеют ряд преимуществ перед другими электролитами, т.е. они отличаются хорошей рассеивающей способностью, получаемое покрытие пластичное, блестящее. Главное – цианистые электролиты малочувствительны к загрязнениям как в самих электро-

литах, так и на поверхности покрываемых деталей.

Основными компонентами цианистых электролитов являются цинк, цианистый натрий и гидроокись натрия. В зависимости от содержания цианистого натрия электролиты условно разделяют на 3 группы (табл. 1).

Цинкование в ОАО «БелЗАН» до последних лет проводилось в высокоцианистом электролите с применением блескообразующей добавки Chemeta BC-4 следующего состава, г/л: цинк (мет.) 30–33, цианистый натрий 80–85, гидроокись натрия 65–70, добавка Chemeta BC-4 3 мл/л. Из электролита приведенного состава осаждается блестящее, пластичное, с хорошей адгезией цинковое покрытие, которое хорошо хроматируется в растворах бесцветного и радужного хромирования. Электролит работает при температуре от 16 до 35°C. Плотность катодного тока (i_k) от 1 до 6 А/дм². Катодный выход по току ($ВТ_k$) и скорость осаждения зависят, в основном, от i_k . Результаты этих зависимостей представлены на рис. 1.

Как известно, цианистые электролиты являются высокотоксичными. Поэтому в настоящее время ОАО «БелЗАН» от высокоцианистых электро-

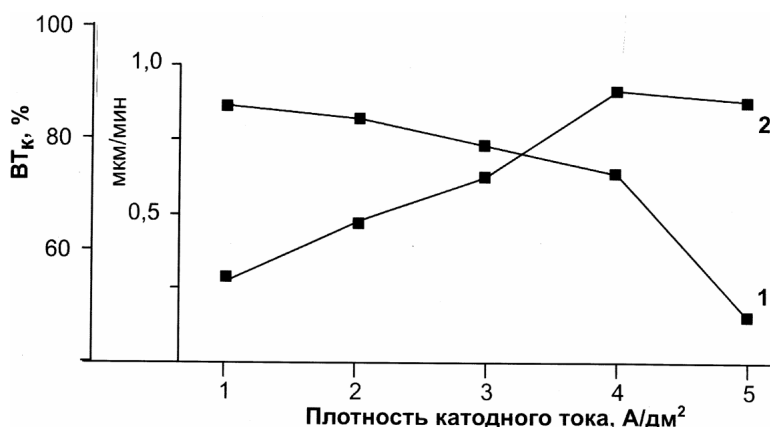


Рис. 1. Зависимость $ВТ_k$ (1) и скорости осаждения (2) от i_k в цианистом электролите, содержащем (г/л): цинк (мет.) 30, цианистый натрий 80, гидроокись натрия 70, добавка Chemeta BC-4 3 мл/л

Соотношения цинк: лиганды
в щелочно-цианистых электролитах

Компоненты электролита	Концентрация, г/л	Концентрация, моль/л	Молярное соотн. Zn : NaCN	Молярное соотн. Zn : NaOH
I. Zn	31	0,47	1 : 3,60	1 : 3,61
NaCN	83	1,69		
NaOH	68	1,70		
II. Zn	19	0,29	1 : 3,17	1 : 7,43
NaCN	45	0,92		
NaOH	83	2,08		

литов переходит к электролитам со средним содержанием цианидов, т.е. 40–50 г/л цианистого натрия. Концентрация ионов цинка также понижена до 18–20 г/л. Концентрация гидроксида натрия должна быть повышена до 75–90 г/л, чтобы предотвратить пассивацию анодов. Однако при этом в электролите меняется соотношение комплексообразователя (ионы цинка): лиганды (цианид- и гидроксидионы). Эти соотношения приведены в табл. 2. Иначе говоря, соотношение цианидные комплексы : гидроксокомплексы цинка в среднецианистом электролите несколько понижается, т.е. в электролите повышется доля гидроксокомплексов, так как константы нестойкости обеих комплексов довольно близки и составляют примерно 10^{-16} [6]. Полярризационные исследования показали, что при изменении концентрации цианид ионов в электролите катодная полярризация меняется несущественно: при повышении их концентрации выделение цинка, как и следовало ожидать, происходит при несколько более отрицательных потенциалах (рис. 2). Плотность предельного катодного тока понижается с понижением концентрации цинка. Так, при концентрации цинка 16 г/л плотность предельного тока составляет примерно 1,4 А/дм². Следовательно, понижать ее до значения менее 16 г/л нецелесообразно, так как при этом значительно уменьшится ВТ_к, а поэтому и скорость осаждения.

Таким образом, блескообразующая добавка в таком электролите должна быть более универсальной, т.е. обладать одинаково хорошим блескообразующим действием как в цианистом, так и в «более» щелочном электролите. Опыт показал, что наиболее оптимальной добавкой для среднецианистого электролита является несколько модифицированная добавка Chemeta BC-4Z. Применение этой добавки позволяет получать блестящее цинковое покрытие в интервале плотностей тока от 1 до 5 А/дм². В момент оформления статьи указанная добавка проходит промышленные испытания.

Цинкование в кислом электролите

Первый кислый сульфатный электролит цинкования был предложен в третьем десятилетии прошлого века. Три десятилетия спустя был разработан более совершенный хлористоаммониевый электролит [7, 8]. Этот электролит получил широкое применение на практике после того, как были разработаны блескообразующие добавки, позволяющие получать блестящие, ровные цинковые

покрытия [9–12]. Скорость осаждения цинка из этих электролитов выше, чем из щелочно-цианистых электролитов, и в зависимости от i_k составляет 90–97%. В качестве недостатков можно отметить более низкую рассеивающую способность, а также проблематичность эксплуатации хлористоаммониевых электролитов при повышенных температурах. Температуру, при которой электролиты этого типа теряют свою стабильность, называют точкой помутнения. Для большинства хлористоаммониевых электролитов точка помутнения составляет 35–40°C. При более высоких температурах эмульсии на основе ПАВ, имеющиеся в электролитах, разрушаются с выделением нерастворимой в воде фазы. Следует упомянуть, что покрытия, полученные в хлористоаммониевом электролите, по коррозионной стойкости уступают покрытиям, полученным в щелочном электролите [13].

В ОАО «БелЗАН» уже более десяти лет применяется процесс кислого цинкования Chemeta

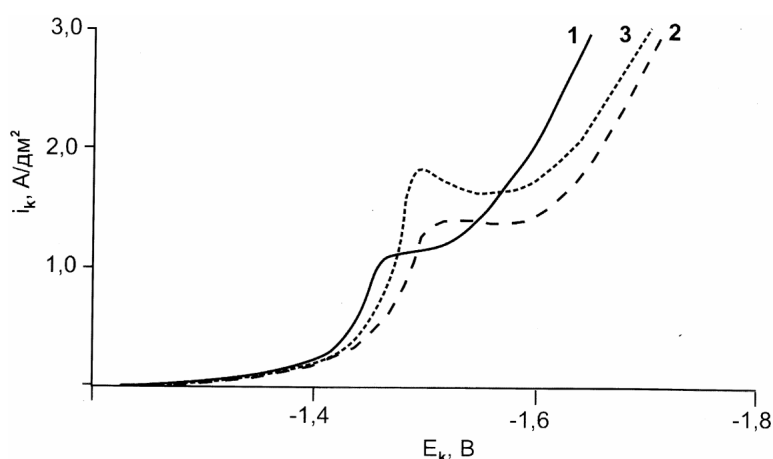


Рис. 2. Потенциодинамические (скорость развертки 300 мВ/мин) катодные полярризационные кривые в цианистых растворах цинкования. Состав электролита (г/л): 1 – цинк (мет) 9; цианистый натрий 15; 2 – цинк (мет) 16; натрий цианистый 40; 3 – цинк (мет) 20; цианистый натрий 50. Во всех случаях концентрация гидроксида натрия 75 г/л

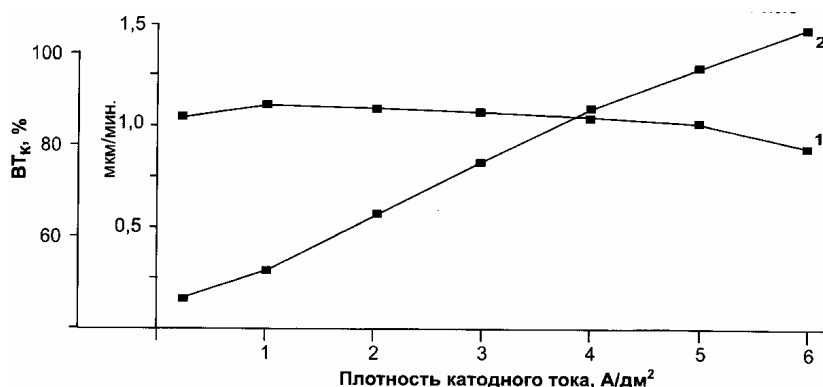


Рис. 3. Зависимость ВТ_к (1) и скорости осаждения (2) в кислом электролите, содержащем (г/л): хлористый цинк 50, хлористый аммоний 200, добавка Chemeta AC-55A 40 мл/л, добавка Chemeta AC-55B 3 мл/л

АС-55. Точка помутнения этого электролита составляет 55°C. Осажденные покрытия – блестящие, хорошо пассивируются в растворах голубого и радужного пассивирования на основе соединений как шестивалентного, так и трехвалентного хрома. Состав электролита (г/л): хлористый цинк 48–52, хлористый аммоний 180–200, добавка Chemeta AC-55A 35–45 мл/л, добавка Chemeta AC-55B 2–4 мл/л, i_k от 1 до 5 А/дм². Выход по току цинка и скорость осаждения в зависимости от i_k приведены на рис. 3.

Как было упомянуто выше, цинковые покрытия, осажденные из электролита с добавками Chemeta AC-55, хорошо пассивируются в разных растворах. Данные о коррозионной стойкости

цинковых покрытий, обработанных в растворах пассивирования на основе трехвалентного хрома, удовлетворяют требованиям автомобильной промышленности. Как известно, пассивирование цинковых покрытий только в растворах без шестивалентного хрома должна проводиться согласно европейским директивам. Это следует учесть не только экспортерам в страны ЕС, но и остальным производителям, так как по недавно опубликованным данным шестивалентный хром относится к более сильным канцерогенам, чем асбест или кадмий [14].

Известно, что ведущие западные автомобильные фирмы для обеспечения еще более высокой коррозионной стойкости оцинкованных деталей кроме пассивирования применяют дополнительную защиту: обрабатывают в специальных наполнителях («силерах»). В ОАО «БелЗАН» намечено испытать несколько наполнителей фирмы «Atotech GmbH» (Германия). Обработка пассивированных цинковых покрытий в силерах значительно увеличивает не только их коррозионную стойкость, но, в зависимости от природы силеров, уменьшает коэффициент трения и придает более глубокий черный цвет. Уменьшение коэффициента трения покрытий на крепежных изделиях значительно облегчает их сборку.

Библиографический список

1. Johnston Chr. An Update on Zinc Plating //Metal Finishing. 1999, Nr. 8. P. 40–41.
2. Харламов В.И., Рогов А.Н., Смирнов К.Н. Электроосаждение блестящих покрытий из безаммонийного слабокислого электролита цинкования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2006. № 1. С. 19–26.
3. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 350 с.
4. Гальванические покрытия в промышленности. Т. I // Под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
5. Fontenay F. Electrodeposited Zinc and Zinc Alloy Coatings and their Corrosion Resistance // Galvanotechnik. 2002. Heft 10. S. 2534–2541.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
7. Попов С.Я. Гальванические покрытия из комплексных аммиачных и аммониевых электролитов // Труды IV совещания по электрохимии. М.: АН СССР, 1959. С. 561–564.
8. Концентрированные хлористо-аммонийные электролиты цинкования / Гнусин Н.П., Золотовицкий Я.М., Белова З.И., Никонович Н.И. // ЖПХ. 1964. № 2. С. 330–337.
9. Пат. 2346942 ФРГ.
10. Пат. 4138294 США.
11. Пат. 4119502 США.
12. А.с. 737508 СССР.
13. Corrosion Behaviour of Zn Coatings Electrodeposited from Alkaline and Acid Solutions / Narkevicius A., Bucinskene D., Samulevicene M., Ramanauskas R. // Trans IMF. 2003. Nr. 3. P. 93–97.
14. Hex-Chrome Regs and the Operational, Economical Impact on Metal Finishers // Metal Finishing. 2006. Nr 11. P. 48–50.