

*Костишин І. М., магістр, Бутенко О. О., доктор філософії, Черниш О. В., к.т.н.
Київський національний університет технологій та дизайну*

ОСОБЛИВОСТІ НАНЕСЕННЯ ЦИНКОВОГО ПОКРИТТЯ НА СТАЛІВІ ВИРОБИ

Анотація. В теперішній час гальванічні цинкові покриття є надзвичайно актуальними і мають низку переваг: незначна витрата цинку, його досить висока хімічна стійкість, чистота та гарна адгезія покриття із основою. Захисні властивості покриття зберігаються навіть при нанесенні тонкого шару. Саме тому такий метод захисту сталевих деталей від корозії вважається практично незамінним.

Ключові слова: цинк; покриття; захист; електроліти.

*Kostishin I. M., Butenko O. O., Chernysh O. V.
Kyiv National University Technologies and Design*

FEATURES OF ZINC COATING ON STEEL PRODUCTS

Currently, galvanic zinc coatings are extremely relevant and have a number of advantages: insignificant consumption of zinc, its fairly high chemical resistance, cleanliness and good adhesion of the coating to the base. The protective properties of the coating are preserved even when a thin layer is applied. That is why this method of protecting steel parts from corrosion is considered practically irreplaceable.

Keywords: zinc; coating; protection; electrolytes.

Вступ. Нанесення цинкового покриття на сталеві вироби є одним із найдоступніших засобів захисту їх від корозії [1, 2]. Досить широке застосування цинку в антикорозійному захисті можна пояснити рядом властивостей цього металу [3–6].

Цинк відноситься до електронегативних металів, значення його потенціал (- 0,76 В) негативніше, ніж потенціали чорних металів, наприклад, заліза та його сплавів, зокрема сталі; цинк у контакті із залізом утворює гальванічний елемент, у якому він є анодом і зазнає розчинення, тому цинк захищає деталі від корозії не лише механічним, але й електрохімічним шляхом.

Протекторна дія анодного цинку дає можливість захисту деталі навіть при невеликій товщині нанесеного шару, а також при наявності пор, забоїн, подряпин, та незначних оголених ділянок [7].

Величина рН середовища суттєво впливає на швидкість корозії цинку, так в діапазоні рН 7–12 швидкість корозії цього металу мінімальна та змінюється при відхиленні від цих значень. При низьких значеннях рН збільшується виділення водню, що може призвести до такого негативного наслідку, як поява наводнення сталюї основи, окрім того, може з'явитися небезпека хімічного розчинення цинку. При високих значеннях рН до негативних наслідків слід віднести утворення гідроксидів цинку, що потрапляють в катодний осад та викликають його потемніння і шорсткість.

Захисні властивості цинкового покриття визначаються товщиною його нанесення та рівномірністю осадження, з метою підвищення корозійної стійкості цинкові покриття часто піддають хроматуванню або фосфатуванню [8–10].

Постановка завдання. В цій статті розглянуто особливості нанесення цинкового покриття на сталеві вироби, наведено переваги електролітичного методу цинкування, проаналізовано від чого залежить якість нанесеного покриття, його товщина, міцність зчеплення, а також детально описано методи контролю зовнішнього вигляду покриття.

Результати досліджень. До переваг електролітичного методу цинкування слід віднести:

- здатність покриття витримувати вигини та розвальцьовування;

- досить висока хімічна стійкість покриття, отриманого електролізом, що зумовлено значною чистотою осаду;
- тривалий термін експлуатації;
- достатньо естетичний зовнішній вигляд;
- значний ступінь чистоти осажденного цинку, що залежить в основному від чистоти анодів та реактивів.

Аналіз тенденції розвитку сучасної гальванотехніки констатує той факт, що до найважливіших характеристик сучасних електролітів цинкування відносять:

- високу корозійну стійкість покриттів, що забезпечує довговічність покритих виробів та знижує витрату цинку за рахунок нанесення осаду меншої товщини;
- досить високі значення розсіювальної здатності електролітів, що гарантують рівномірне розподілення металу на виріб будь-якої форми та конфігурації;
- мінімальну негативну дію на навколишнє середовище, умови праці працівників та мікроклімат у гальванічних цехах;
- низьку вартість електролітів і енергоємність відповідних процесів;
- можливість покриття досить широкого асортименту виробів у автоматичних лініях із високим рівнем технологічної культури, експлуатаційних властивостей покриттів, а також скорочення затрат ручної праці.

У промисловості в основному цинкування проводять у простих (сульфатних, хлоридних, борфтористоводневих) та комплексних (ціаністих, цинкатних, пірофосфатних, амонійних) електролітах.

Якість покриття та швидкість осадження цинкового покриття залежать від природи та складу електролітів, що в значній мірі визначаються характером та зміною катодних потенціалів. Товщина покриття, що осаджується на деталі залежить від катодної поляризації. Чим більша катодна поляризація, тим більш дрібнозернисті та рівномірні отримують покриття.

У кислих електролітах без використання спеціальних добавок катодна поляризація невелика, але покриття, отримані з них, цілком задовільні по структурі, але менш рівномірні за товщиною, ніж покриття з ціаністих та інших комплексних електролітів. Допустима густина струму і швидкість осадження у кислих електролітах можуть набувати більш високих значень, ніж у комплексних

Властивості цинкового покриття залежать в основному від режиму електролізу і складу електроліту. Найчастіше процес цинкування проводять у таких електролітах: сульфатних, амікатних, ціанідних, цинкатних.

Всі деталі, що поступають до гальванічного цеху, перед нанесенням покриття обов'язково піддають механічній обробці. Поверхня деталей не повинно мати видимого шару емульсії, мастила, механічної стружки чи пилу. Спосіб механічної обробки деталей слід обирати залежно від ступеня їхнього забруднення.

На якість поверхні впливають і фізико-механічні властивості початкового матеріалу, спосіб та режим обробки, а також вплив навколишнього середовища.

Кожен із способів обробки характеризується своєю точністю, діапазоном одержуваної шорсткості поверхонь, що зазнають обробки, формою та напрямом розташування мікронерівностей.

Перед нанесенням покриття підлягають вхідному контролю. Такому контролю піддають деталі, що поступили на цинкування, згідно вимогам, що висувають до якості поверхні деталей перед нанесенням захисного покриття.

Поверхня деталей, що поступають на цинкування уже після механічної обробки не повинна мати видимого шару мінерального масла, металевої стружки, задирок чи

продуктів корозії. Шорсткість поверхонь деталей, що підлягають нанесенню захисного покриття, має бути не нижче 6 рівня.

Поверхня деталей, що виготовлені з гарячекатаного металу, має бути чистою - не мати залишків травильного шламу, іржі, окалини та інших забруднень.

Неоднорідність прокату, закатана окалина, пори, тріщини, розшарування, що утворилися після травлення – все це підстава для бракування деталей, якщо вже при контрольній зачистці вказані дефекти виходять за межі граничних відхилень.

Перед нанесенням покриття частина партії (2-5 %), але не менше 3 деталей, підлягає контролю на відповідні вимоги, що висувають до якості поверхні деталей перед нанесенням покриття. При одержанні незадовільних результатів слід провести повторний контроль, але для цього рекомендують взяти вдвічі більшу кількість деталей. При отриманні ж незадовільних результатів після проведення повторного контролю хоча б на одній деталі, то вся партія повертається для усунення дефектів.

Стальні листи, що надходять в цех для нанесення на них цинкового покриття, теж не повинні містити на своїй поверхні іржу, окалину чи металеву стружку.

Після нанесення цинкового покриття проводять контроль зовнішнього вигляду покриття. Контроль слід проводити на 100 % деталей неозброєним оком у добре освітлюваному приміщенні, відстань від контрольованої поверхні складає 25 см. Вимоги до вигляду покриття:

- покриття, що отримані із електроліту цинкування, мають колір від світло-сірого з блакитним відтінком (при блакитній пасивації) до темно-сірого;
- на поверхні основного металу допускаються сліди від механічної обробки прокату або інші відхилення, які дозволені стандартами чи технічними умовами, що розповсюджуються на основний метал, плями та темні смуги у важкодоступних для здійснення зачистки отворах;
- на поверхні деталей, які покриті необхідним покриттям, не вважається браком такі ознаки: нерівномірність кольору та блиску, незначні сліди від потьоків води та розчинів солей хрому, «засвітлення», що утворилися при контролі за допомогою вимірювальних інструментів та пристроями.

Для здійснення контролю товщини покриття на великогабаритних деталях вибирають точки на різних частинах поверхні: у центрі та по краях. Товщина покриття повинна відповідати заданій. Товщину нанесеного гальванопокриття контролюють одним з методів: металографічним, краплинним, методом струменя.

Метод струменя використовується для визначення місцевої товщини покриття при його товщині у 3–30 мкм на поверхні, що складає 0,3 см². Цей метод полягає в тому, що на ділянку з нанесеним покриттям із капіляра направляють струмінь розчину, що здатен руйнувати метал покриття. Товщина покриття визначається двома способами: за часом руйнування металу покриття або за об'ємом розчин, що витрачено на руйнування.

Металографічний метод необхідно застосовувати як арбітражний, а також при налаштуванні процесу. Цей метод заснований на тому, що робиться розріз деталі з нанесеним покриттям, потім на зрізі готують металографічний шліф та, застосовуючи оптичні прилади, вимірюють товщину контрольованого покриття.

Краплинний метод використовується для вимірювання місцевої товщини покриття у певній зоні. За допомогою спеціальної краплинної установки на нанесене покриття наносять краплі розчину, який здатен розчиняти метал-покриття. Фіксують час знаходження краплі на поверхні виробу, далі краплю видаляють та наносять наступну до тих пір, доки покриття повністю не розчиниться. Товщину визначають за калібрувальним графіком в залежності від кількості крапель, які пішли на повне руйнування покриття. Краплинний метод непридатний для визначення товщини покриття на

складнопрофільних та дрібних деталях, так як крапля розчину не може утримуватись довгий час на застосованій ділянці та розтікається. Цей метод відноситься до найпростіших, але він дає значну розбіжність (при товщині покриття, що складає 2 і більше мкм – до 30%), оскільки окремі краплі нерівноцінно розчиняють метал.

Для визначення міцності зчеплення покриттів товщиною не більше 20 мкм використовується метод нанесення сітки подряпин.

З метою контролю пористості покриття на поверхні великогабаритних деталей вибирають невеликі площі у різних місцях. Потім на поверхні вибраних ділянок наносять сітку сталевим різакром до поверхні основного металу на відстані 2–3 мм один від одного та 4–6 паралельних ліній, що проведені до них перпендикулярно. На поверхні не має бути відшаровування.

Для видалення небажаного цинкового покриття використовують розчин хлоридної кислоти концентрацією 50–100 г/л. Температура обробки – 18–25 °С. Час обробки – до повного видалення.

Для видалення пасивної плівки застосовують розчин сульфатної кислоти концентрацією 30–50 г/л. Процес ведуть без підігріву протягом 3–5 секунд.

Види дефектів, причини їх появи та способи усунення наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Неполадки при роботі цинкатних електролітів

Характер дефекту	Причина дефекту	Спосіб усунення
темний губчатий осад	низька концентрація цинку	необхідно додати оксид цинку
	застосована підвищена катодна густина струму	зотрібно знизити катодну густина струму
	низька температура електроліту	потрібно збільшити температуру електроліту
	електроліт не пророблений.	треба проробити електроліт струмом
темні непокріті ділянки, що мають вигляд плям	осадження гальванопокриття на деталі при неправильному розташуванні їх на підвісках	необхідно змінити конструкцію підвісок
відсутність покриття на всій поверхні виробу при застосуванні низьких густинах струму	виникнення короткого замикання на ванні	потрібно усунути коротке замикання
	наявність окисників в електроліті (наприклад, солей нітратної кислоти та ін.)	необхідно проробити електроліт струмом
пасивація анодів, що супроводжується виділенням кисню	нестача натрій гідроксиду	необхідно додати натрій гідроксид в електроліт
	високе значення анодної густини струму	потрібно знизити анодну густина струму

Висновок. Високі захисні властивості цинкового покриття через його анодний характер та низьку вартість цинку визначають широке застосування цинкування у різних галузях промисловості. Захисна дія цинку має місце не лише за наявності пор, але й при існуванні інших дефектів покриття (забоїни, подряпини). Оскільки потенціал цинку більш від'ємний, ніж потенціал заліза, то при контакті цих двох металів та за наявності

вологості, утворюється гальванічний елемент, де залізо є катодом. Таким чином, цинкові покриття захищають сталь не лише механічно, а ще й електрохімічно. Захисні властивості цинкового покриття визначаються його товщиною та рівномірністю осадження.

Список використаної літератури

1. Kania H., Saternus M., Kudláček J., Svoboda J. Microstructure Characterization and Corrosion Resistance of Zinc Coating Obtained in a Zn-AlNiBi Galvanizing Bath. *Coatings*. 2020. Vol. 10, No 8. P. 758.
2. Kania H., Saternus M., Kudláček J. Structural aspects of decreasing the corrosion resistance of zinc coating obtained in baths with Al, Ni, and Pb additives. *Materials*. 2020. Vol. 13. P. 385.
3. Fasoyino F. A., Weinberg F. Spangle formation in galvanized sheet steel coatings. *Met. Trans. B Process Met.* 1990. Vol. 21. P. 549–558.
4. Strutzenberger J., Faderl J. Solidification and spangle formation of hot-dip-galvanized zinc coatings. *A Phys. Metall. Mater. Sci.* 1998. Vol. 29. P. 631–646.
5. Seré P. R., Culcasi J. D., Elsner C. I., Sarli A. R. Relationship between texture and corrosion resistance in hot-dip galvanized steel sheets. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 122. P. 143–149.
6. Radu T., Vlad M. Zinc coatings on steel substrate attained by different elements added. *Teh. J.* 2011. Vol. 18. P. 133–139.
7. Лошкарев Ю. М., Коваленко В. С. Электрохимическое цинкование. Книга. Д., 1994. 222 с.
8. Tang N. Y. Alternative Description of dross formation when galvanizing steels in zinc-nickel baths. *J. Phase Equilibria*. 1995. Vol. 16. P. 110–112.
9. Kania H., Sipa J. Microstructure characterization and corrosion resistance of zinc coating obtained on high-strength grade 10.9 bolts using a new thermal diffusion process. *Materials*. 2019. Vol. 12. P. 1400.
10. Suliga M., Wartacz R. The influence of the angle of working part of die on the zinc coating thickness and mechanical properties of medium carbon steel wires. *Arch. Metall. Mater.* 2019. Vol. 64. P. 1295–1299.