

Joanna KOWALIK

e-mail: Joanna.Kowalik@utp.edu.pl

Zakład Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Właściwości powłok stopowych Zn-Ni nakładanych metodą elektrolityczną

Wstęp

Mimo stosowania coraz lepszych materiałów konstrukcyjnych nadal spotykamy się z problemem ich korozji. Szacuje się, że koszty związane z tym niekorzystnym procesem mogą sięgać 8-10% wartości PKB. Poszukuje się więc nowatorskich rozwiązań zapewniających ochronę metalu, przeciwdziałając tym samym różnym czynnikom zewnętrznym. Jednym z wielu tego rodzaju zabezpieczeń są otrzymane elektrolitycznie metalowe i stopowe powłoki ochronne [Stankiewicz, 2011; Budniok, 2010]. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się powłoki stopowe.

Powłoki wieloskładnikowe cechują się kilkukrotnie wyższym działaniem przeciwnokorozyjnym [Osuchowska, 2011; Cholewa, 2007]. Rynkowe wymagania jakie stawiane są powłokom metalowym nie obejmują tylko aspektów ochronnych, a jednym z kryteriów wyboru powłoki stopowej są korzystne parametry ekonomiczne całego procesu. Nakładanie galwaniczne powłoki stopowej, w porównaniu do powłok jednoskładnikowych charakteryzuje bardziej skomplikowany przebieg procesu. Podstawowym parametrem pozwalającym określić możliwość osadzenia się powłoki stopowej jest ocena przebiegu krzywych polaryzacji dla każdego pierwiastka z osobna. Zapewnienie wspólnego osadzenia się dwóch różnych metali możliwe jest w momencie uzyskania jednakowych wartości potencjału, każdego z nich. Specyfika ich szczególnych właściwości powoduje, że odgrywają one coraz to większą rolę w przemyśle.

Znaczną część dwuskładnikowych powłok zajmują stopy cynku i niklu w obecności pierwiastków grupy żelaza [Hryniewicz, 2004]. Obecnie stopowa powłoka Zn-Ni szeroko stosowana jest w przemyśle samochodowym i lotniczym. Charakteryzuje ją znaczna odporność korozyjna, przy stosunkowo niskich grubościach warstwy [Alexis, Adrian, Masri, Petit, 2004]. Zastosowanie takiego stopu w układzie dwóch warstw, gdzie drugą jest warstwa chromianowa, powoduje wzrost trwałości w warunkach podwyższonej temperatury [Bieleński, 1998; Tomassi, 2003]. Niewątpliwie zaletą układów stopowych Zn-Me (Me – żelazowce) jest lepsza podatność na obróbkę np. spawalność czy tłoczność. Dodatkowo, w oparciu o tradycyjną cynkową powłokę, charakteryzują się znacznie lepszymi własnościami technicznymi – funkcjonalnymi takimi jak przyczepność, większa mikrotwardość i mniejsza podatność na ścieranie [Cholewa, 200; Wright, 2006]. Badanie mikrotwardości pozwala zaklasyfikować dany produkt do wybranych celów technicznych [Przywóski i in., 2006].

Celem prowadzonych badań było otrzymanie powłok stopowych Zn-Ni z kwaśnych kąpeli galwanicznych o różnym składzie. Stosowano różne parametry pracy kąpeli. Celem aplikacyjnym badań było otrzymanie powłok stopowych o jednorodnej strukturze, o jak najwyższej mikrotwardości i dobrej przyczepności do podłoża. Powłoki takie mogą być zastosowane jako powłoki ochronne o podwyższonej odporności korozyjnej.

Badania doświadczalne

Kąpiele. Przygotowano dwa rodzaje kąpeli galwanicznych do elektrolitycznego nakładania powłok stopowych Zn-Ni. Skład kąpeli oparto na wcześniejszych badaniach opublikowanych w literaturze (Tab. 1).

Podczas kąpeli opisanych w literaturze stosowano bardzo szeroki zakres gęstości prądowych ($4\div 70$ A/dm²) i wysokie temperatury pracy – do około 60°C. W niniejszej pracy sprawdzano, czy możliwe jest otrzymanie powłoki Zn-Ni o dobrych właściwościach użytkowych i ochronnych przy zastosowaniu niższych temperatur i niższych gęstości prądu.

Tab.1. Skład zastosowanych kąpeli galwanicznych Zn-Ni

Nr kąpeli	Substancja	Zalecany przedział stężeń [mol/dm ³]	Zastosowane stężenie [mol/dm ³]
1	ZnCl ₂	0,09÷0,36	0,26
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,09÷0,36	0,28
	NH ₄ Cl	3,0	3,0
2	ZnCl ₂	1,2÷2,0	1,83
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,75÷1,5	1,05
	KCl	3,0÷3,5	3,35

Przygotowanie płytek. Powłoki nakładano na płytki stalowe gatunku S235 o wymiarach 40 x 20 x 2 mm. W procesie galwanicznym stosowane jest przygotowanie powierzchni najczęściej poprzez oczyszczanie chemiczne i odtłuszczenie alkaliczne. Przedstawiony poniżej sposób oczyszczania miał na celu wygładzenie powierzchni, aby otrzymać podłoże o jak najmniejszej chropowatości oraz aby otrzymać powłoki do badań struktury i mikrotwardości. Pierwszy etap przygotowania powierzchni obejmował szlifowanie na mokro na papierze ściernym o dwóch granulacjach: 320 i 500. Wyszlifowane płytki wypolerowano na filcu z dodatkiem tlenku glinu oraz odtłuszczono w octanie etylu i osuszono w strumieniu gorącego powietrza. Na tak przygotowane płytki nałożono metodą elektrolityczną powłoki stopowe Zn-Ni. Zastosowano rozpuszczalne anody cynkowe. Dla każdej próbki w danej kąpeli zastosowano inne warunki prądowe procesu współosadzania. Czas nakładania we wszystkich przypadkach wynosił 30 minut, a temperatura kąpeli 20°C. W tab. 2 i 3 podano warunki prądowe nakładania dla wszystkich próbek.

Na podstawie przyrostu masy próbek po galwanicznym nakładaniu obliczano szybkość osadzania powłoki stopowej Zn-Ni.

Skład jakościowy powstałych powłok badano metodą fluorescencji rentgenowskiej z zastosowaniem spektroskopu dyfrakcyjnego XRF (*X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) *MiniPal PW4025/00* firmy *Philips*. Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci fluorescencyjnych linii widmowych charakterystycznych dla wykrytych pierwiastków.

Grubość wybranych powłok stopowych mierzono metodą mikroskopową za pomocą mikroskopu metalograficznego *MB1 (Carl Zeiss Jena)*.

Tab.2. Parametry pracy dla kąpeli nr 1

Nr próbki	Natężenie [A]	Gęstość prądu [A/dm ²]
1	0,012	0,05
2	0,023	0,10
3	0,116	0,50
4	0,232	1,00
5	0,3486	1,50

Tab.3. Parametry pracy dla kąpeli nr 2

Nr próbki	Natężenie [A]	Gęstość prądu [A/dm ²]
6	0,222	1,2
7	0,259	1,4
8	0,297	1,6
9	0,334	1,8
10	0,371	2,0
11	0,408	2,2

Strukturę osadzanych powłok badano za pomocą mikroskopu konfokalnego *Lext OLS 4000*. Obrazowanie struktury wykonano za pomocą obiektywu x 300 w 3D.

Pomiary mikrotwardości wykonano mikrotwardościomierzem MHT (*CSM Instruments*) z zastosowaniem węgelnika *Vickersa*.

Wyniki i dyskusja

Wartość stosowanej gęstości prądu wpływała znacząco na grubość osadzanej powłoki. Zamiast wydajności prądowych przedstawiono w pracy wartości szybkości osadzania powłok stopowych (Tab. 4). Parametr ten jest stosowany w przypadku nakładania galwanicznych powłok stopowych, a w obliczeniach wzorowano się na pracach *Przywóskiego i in.* [2006; 2012].

Tab.4. Szybkość osadzania powłoki stopowej i jej grubość.

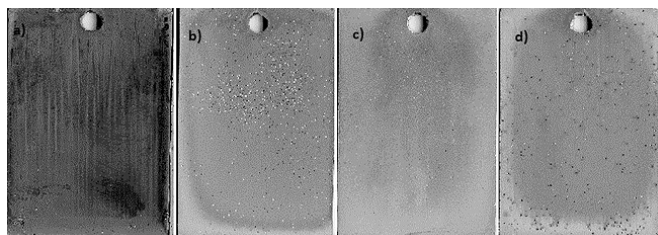
Nr próbki	Rodzaj kąpieli	Szybkość osadzania powłoki, mg/cm ² /h	Grubość powłoki, μm
1	1	2,5	-
2		1,5	-
3		5,7	-
4		10,3	-
5		11,4	-
6	2	12,5	7
7		12,5	10
8		14,6	11
9		16,8	28
10		18,1	30
11		17,0	30

W niniejszej pracy stwierdzono, że wzrost parametrów prądowych powoduje zwiększenie grubości powłoki do pewnej granicy. Przy gęstościach prądowych około 2 A/dm² widoczny jest spadek przyrostu grubości. Związane jest to ze wzrostem wydzielania wodoru na katodzie, co prowadzi do spadku szybkości osadzania, a tym samym grubości powłoki.

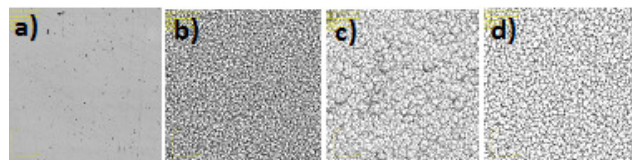
Powłoki otrzymane przy wyższych wartościach natężenia prądu posiadają liczne wady w postaci niepokrytych obszarów. Na podstawie pomiarów *pH* kąpieli przed i po elektrolizie stwierdzono słabą stabilność elektrolitu. Zła jakość powłok stopowych otrzymanych z pierwszej kąpieli oraz brak jej stabilności wykluczyły je z dalszych badań.

We wszystkich przypadkach otrzymano powłoki matowe, mające nierównomiernie rozłożoną strukturę. Każda z prób posiadała w mniejszym lub większym stopniu niedokrycia miejscowe, bądź w postaci wżerów. Żadna z otrzymanych powłok nie była wolna od wad powierzchniowych (Rys. 1). Wszystkie otrzymane w tej kąpieli powłoki były ciemne, matowe i posiadały wżery.

Mimo nieznacznych wizualnych wad próbki nr 9 i 10 mają najlepszą strukturę powierzchniową. Powłoka posiada drobne nieciągłości powierzchni, które nie sięgają podłoża. Ponadto nie można zauważyć żadnych innych wad. Struktura krystaliczna jest zróżnicowana. Istnieją obszary o strukturze drobno- i grubokrystalicznej (Rys. 2).

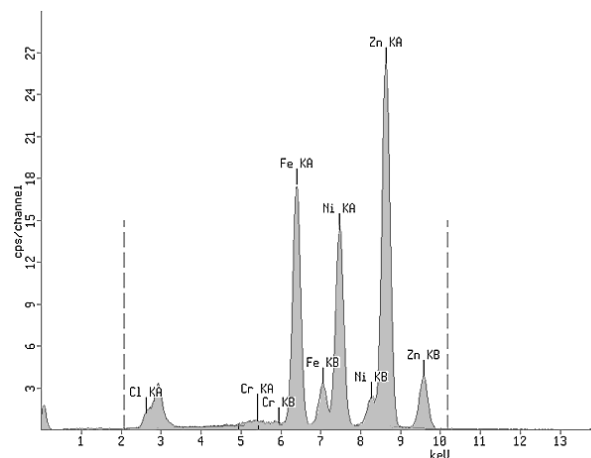


Rys. 1. Zdjęcia powierzchni powłok stopowych Zn-Ni otrzymanych z kąpieli nr 2 dla próbek : a) nr 8, b) nr 9, c) nr 10, d) nr 11



Rys.2. Topografia powierzchni powłok Zn-Ni przy powiększeniu x300: a) podłoże stalowe bez powłoki, oraz próbki: b) nr 7, c) nr 10, d) nr 11

Na podstawie widm XRF stwierdzono powolny wzrost ilości niklu w powłoce wraz ze wzrostem gęstości prądowej do 2 A/dm². Przykładowy spektrogram dla próbki nr 10 pokazano na rys. 3

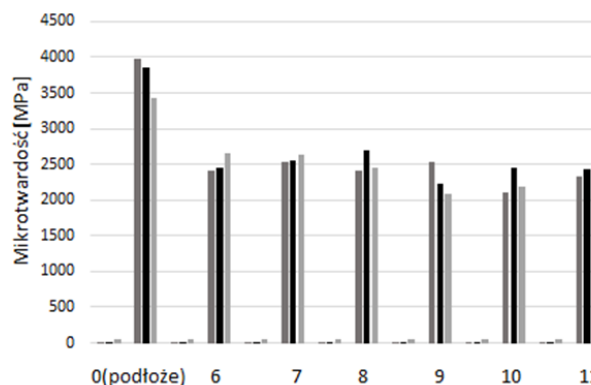


Rys.3. Spektrogram powłoki stopowej Zn-Ni dla próbki nr 10

Mikrotwardość jest ważnym parametrem charakteryzującym powłoki galwaniczne. Badanie twardości powłok stopowych, ze względu na wielkość przykładanych sił, nazywane jest badaniem mikrotwardości, a definiowane siły nie przekraczają 2 N.

Niejednokrotnie podczas analizy wyników obserwuje się znaczne różnice wartości będące skutkiem struktury powłoki. Dzieje się to w przypadku, gdy miejscem pomiaru jest styk ziarna, bądź pole jednostkowego kryształu. Zatem parametry przebiegu procesu elektroosadzania wpływają na twardość powłoki i decydują o topografii otrzymanej struktury. Zgodnie z tym drobnokrystaliczne struktury wymagają na ogół użycia większych sił podczas badania – są twardsze.

Mikrotwardość rośnie wraz z podwyższeniem parametrów prądowych osiągając maksimum. Wzrost mikrotwardości tłumaczy się budowaniem powłoki bądź nawodorowaniem, a dalszy jej spadek związany jest z występowaniem coraz to gorszej struktury, np. porowatej. Mikrotwardość powłok otrzymanych elektrolitycznie jest zależna m.in. od temperatury kąpieli i gęstości przyłożonego prądu. Na rys. 4 przedstawiono wartości mikrotwardości badanych powłok stopowych.



Rys.4. Wartości mikrotwardości wybranych powłok stopowych (dla siły 10, 20, 50 mN)

Powłoki stopowe Zn-Ni posiadały zbliżone wartości mikrotwardości, które mieściły się w granicach od 2106÷2635 MPa. Wzrost wielkości ziaren spowodował spadek mikrotwardości.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że szybkość osadzania powłok rośnie ze wzrostem gęstości prądowej. Zbyt małe wartości natężenia prądu powodują niedokrycia na powierzchni, natomiast zbyt duże sprzyjają powstawaniu powłok porowatych. Wynikać to może z ograniczenia transportu na drodze metal-katoda, spowodowanego wydzielającym się w trakcie procesu wodorem.

Kąpiel pierwsza była niestabilna, występowały duże wahania *pH* podczas procesu. Powłoki otrzymane z tej kąpeli posiadały liczne wady powierzchni, które wykluczyły możliwość ich zastosowania w przemyśle jako powłok ochronnych.

Natomiast powłoki Zn-Ni otrzymane z drugiej kąpeli posiadały mniej wad powierzchniowych, większą grubość oraz wyższą mikrotwardość. Wzrost gęstości prądowej powodował powstawanie powłoki o strukturze grubokryształicznej. Powłoki te posiadały zbliżone wartości mikrotwardości. Najlepszą powłokę stopową otrzymano dla próby nr 10 (gęstość prądu 2,0 A/dm²). Powłoka ta była równomierna, grubokryształiczna i posiadała największą grubość.

LITERATURA

- Alexis J., Adrian D., Masri T., Petit J., (2004). Adherence of electrodeposited Zn-Ni coatings on EN AW2024 T3 aluminium alloy. *Surf. Engineering*, 20(2), 121-127. DOI: 10.1179/026708404225010748
- Bieliński J., Marczevska-Boczkowska K., Bielińska A., (1998). Badania procesu elektroosadzania stopów Zn-Ni. *Inż. Pow.*, 3(1), 18-26
- Budniok A., Łągiewka E., (2010). *Struktura, właściwości i metody badań materiałów otrzymanych elektrolitycznie*. Wyd. Uniw. Śl., Katowice
- Cholewa E., Lutze R., Kwiatkowski L., Okurowski W., (2007). Elektrolityczne powłoki stopowe cynku – kierunki rozwoju i zastosowanie. *Inż. Pow.*, 12(2), 24-31
- Hryniewicz T., (2004). *Technologia powierzchni i powłok*. Wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin
- Osuchowska E., (2011). Elektrolityczne powłoki Zn-Ni. *Inż. Pow.*, 16(1), 10-15
- Przywóski A., Socha J., (2006). Elektrolityczne powłoki stopowe niklu odporne na zużycie mechaniczne. *Inż. Pow.*, 11(3), 49-54
- Przywóski A., Czerwiński R., (2012). Selekttywne osadzanie powłok cynkowych. *Inż. Pow.*, 17(4), 26-31
- Stankiewicz A., Szczygieł I., Szczygieł B., (2011). Odporność korozyjna stopowych powłok niklowych otrzymywanych metodą bezprądową. *Ochrona przed korozją*, 7, 38-386
- Tomassi P., (2003). Rozwój technologii galwanicznych. *Inż. Pow.*, 8(2), 10-16
- Wright D., Gage N., Wilson B., (2006). Zinc-Nickel electroplate as a replacement for cadmium on high strength steels. *Plating Surf. Finish.*, (3), 18-21

Czasopismo naukowo-techniczne

INŻYNIERIA I APARATURA CHEMICZNA

Chemical Engineering and Equipment

ukazuje się od 1961 roku

Czasopismo jest poświęcone problemom obliczeń procesowych i zagadnieniom projektowo-konstrukcyjnym aparatury i urządzeń stosowanych w przemysłach przetwórczych, w tym szczególnie w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, rolno-spożywczym, jak również w energetyce, gospodarce komunalnej i w ochronie środowiska.

Przeznaczone jest zarówno dla pracowników badawczych, projektantów, konstruktorów, jak i dla menadżerów oraz inżynierów ruchomych.

W czasopiśmie publikowane są artykuły naukowe o szerokim spektrum tematycznym, obejmującym problematykę procesów i operacji jednostkowych inżynierii chemicznej, bio- i nanotechnologie, inżynierii biomedycznej, recykling, bezpieczeństwo procesowe oraz obliczenia i projektowanie aparatów w aspekcie poprawy wydajności, lepszego wykorzystania surowców, oszczędności energii i ochrony środowiska.

Publikowane prace są recenzowane przez specjalistów. Autorzy artykułów opublikowanych w „Inżynierii i Aparaturze Chemicznej” uzyskują 7 punktów (od 2015 r.) do oceny parametrycznej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Czasopismo jest regularnie abstraktowane w **CAS (Chemical Abstracts Service** - a division of the American Chemical Society, Columbus, Ohio, USA) na platformie SciFinder i jest indeksowane w:

- **BazTech** - Baza Polskich Czasopism Technicznych,
- **Index Copernicus International**,
- **ARIANTA** - NAUKOWE I BRANŻOWE POLSKIE CZASOPISMA ELEKTRONICZNE,
- **EZB - Die Elektronische Zeitschriftenbibliothek**, Electronic Journals Library, Uni. of Regensburg, Germany
- **WorldCat** – the world’s largest network of library content and services,
- **Google Scholar** – wyszukiwarka tekstów naukowych,
- **ВИНИТИ РАН (VINITI)** Электронный каталог научно-технической литературы – Реферативный журнал, Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук.