

Technologická řešení Atotech pro pokov slitin Zn-Ni

Vojtěch Žabka, Pavel Máčka; Atotech CZ, a.s.

Úvod

Poptávka po slitině Zn-Ni zaznamenává v posledních letech silný růst, za kterým stojí především požadavky výrobců automobilů na vyšší korozní odolnost. Tento požadavek je důsledkem výrazně delších záručních lhůt na nové automobily⁴. Náš článek přináší ucelený přehled technologií a systémů Atotech pro pokov slitin s obsahem Ni 12 - 16%.

Zvýšené nároky na korozní odolnost jsou typické pro dílce vystavené teplotnímu namáhání a teplotním výkyvům. Jedná se především o součástky a prvky umístěné "pod kapotou", kde tradiční zinkování s pasivací nemůže vyhovět požadavkům na korozní odolnost⁴. Problémem Zn povlaků je i tvorba objemné bílé koroze, která zhoršuje demontáž dílců v průběhu životnosti vozu³. Dalším požadavkem na dílce "pod kapotou" je zvýšená mechanická odolnost, které povlak čistého Zn těž nevyhovuje^{3,4}. To vše vede automobilové výrobce k posunu specifikací od Zn ke slitinám Zn-Ni především proto, že niklem legované slitiny zinku mají ze všech v současnosti dostupných technologií nejlepší kombinaci požadovaných parametrů^{3,4}.

Tabulka 1: OEM specifikace

OEM specifikace	Vrstva	Flake test	BK (h)	ČK (h)
VDA 237-299.05	Zn, transparentní pasivace, sealer min. 10µm; max. 35µm	30 min.; 220°C	120	432
VDA 237-299.10	Kys. Zn + alk. nebo kys. ZnNi, transp. pasivace; min. 10µm; max. 35µm	30 min.; 300°C	120	600
VDA 237-299.15	Kys. Zn + alk. nebo kys. ZnNi, transp. pasivace + sealer; min. 10µm; max. 35µm	30 min.; 300°C	120	720
VDA 237-299.20	Kys. Zn + alk. nebo kys. ZnNi, org. vrstva (prášková barva); min. 70µm; max. 105µm	30 min.; 300°C	120	720

Historický náhled

V posledních dvou dekadách se vývoj zinkových povlaků zaměřil na především na zvýšení korozní odolnosti vylučováním slitin zinku s dalšími kovy (např. Fe, Co, Sn, Ni^{1,2,3}), které mění - potenciál galvanické vrstvy - slitiny. Ta zůstává vůči železu a oceli nadále záporná (katodická ochrana), ale je ušlechtilější než čistý zinek a koroduje proto podstatně pomaleji⁸.

Alkalické technologie

V roce 1992 bylo realizováno první komerční využití alkalické Zn-Ni technologie s obsahem Ni v povlaku 5 - 7%⁴. Oproti kyselým lázním z poloviny 80. let vykazovala tato technologie především rovnoměrné rozložení hloubkové účinnosti a stabilní obsah Ni, což vedlo k výrazně lepší chromátovatelnosti a vyšší korozní odolnosti^{3,4}. To spolu se zvýšenou robustností procesu vedlo k rychlému komerčnímu rozšíření. Na druhé straně alkalické Zn-Ni elektrolyty obecně vykazují nižší proudovou účinnost a povlaky jsou zcela technického vzhledu (matné, pololesklé)^{3,4}.

Další významný pokrok v alkalické Zn-Ni technologii znamenala slitina s obsahem Ni 12 - 15% , která byla patentována v roce 1995^{5,6}. Lázeň vznikla jako výsledek výzkumu slitin vhodných pro nové pasivace bez Cr⁶⁺⁽⁷⁾. První komerční instalace se objevily v roce 1997 a do roku 2001 byl celkový nasazený objem lázně nové generace výrazně vyšší než u technologie pro nízkolegovanou slitinu⁴.

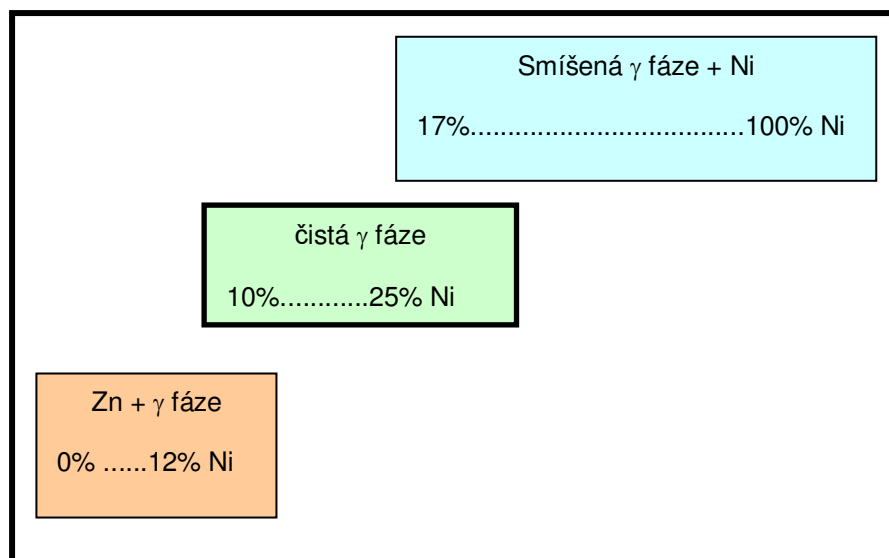
Kyselé technologie

První komerční kyselé Zn-Ni lázně byly na bázi amonných solí a objevily se v polovině 80. let. Procesy se vyznačovaly vysokou proudovou účinností a vysokou rychlostí pokovu. Přestože vyloučené povlaky byly velmi dekorativní, značná nehomogenita slitiny vedla k nižší korozní odolnosti. To bylo způsobeno především vysokými obsahy niklu ve nízkých proudových hustotách a tím zhoršenou následnou chromátovatelností^{3,4}. V poslední generaci kyselých Zn-Ni elektrolytů jsou tyto negativní jevy do značné míry potlačeny, přičemž vysoký proudový výtěžek a dekorativní vzhled zůstávají zachovány.

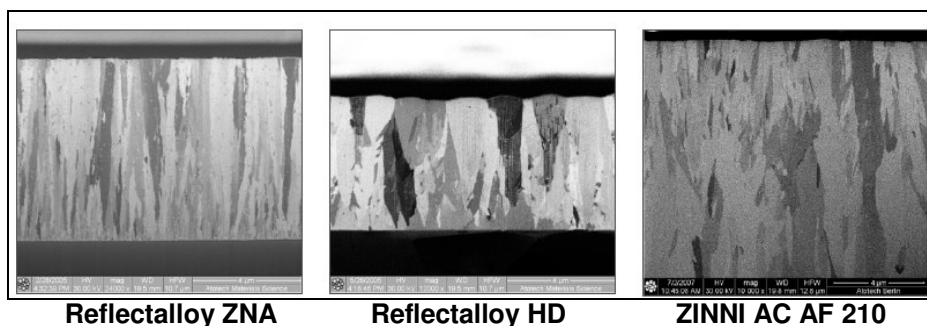
Gama(γ) fáze

Pasivované slitiny zinku obsahující více než 12 % Ni vykazují násobky korozní odolnosti čistého zinkového povlaku se stejnou pasivací. To je připisováno krystalové struktuře slitiny, tzv. γ -fázi, která se tvoří mezi 10 - 25 % niklu ve slitině. γ -fáze se vyznačuje sloupcovou, ve směru pole orientovanou, krystalovou strukturou.

Podle teorie Hume - Rothery je to slitina $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, tj. s obsahem 17,3 hm. % niklu ve slitině. Podle fázového diagramu se γ -fáze vyskytuje právě mezi 10 - 25 % niklu ve slitině^{9,10}.



Obr. 1: Závislost krystalové struktury na složení slitiny⁹



Obr. 2: Snímky z elektronového mikroskopu

Alkalické technologie Zn-Ni

Atotech nabízí dvě alkalické technologie pro pokov moderní slitiny Zn-Ni. Reflectalloy ZNA a ZINNI AL 450. Reflectalloy ZNA je tradiční produkt Atotechu, zatímco ZINNI AL 450 je technologie z portfolia firmy KUNZ Chemicals, která má významnou zákaznickou základnu v Německu. Technologie Reflectalloy ZNA doznala od uvedení na trh celosvětového rozšíření, což stvrzuje její provozní stabilitu, jednoduchou obsluhu a konzistentní kvalitu pokovu. Reflectalloy ZNA je navíc plně kompatibilní se systémem membránových anod Reflectalloy XL. Obě alkalické technologie Atotech dosahují srovnatelných provozních parametrů (rychlost pokovu, distribuce tlouštěk povlaku, zastoupení Ni ve slitině).

Tabulka 2: Základní parametry alkalických Zn-Ni technologií Atotech

	<i>Reflectalloy ZNA</i>	<i>ZINNI AL 450</i>
Zinek (g/l)	9,5 - 12,5	7,0 - 9,0
Nikl (g/l)	0,9 - 1,2	1,4 - 1,6
NaOH (g/l)	115 - 135	125 - 130
Na ₂ CO ₃ (g/l)	< 45	< 60
Ni v povlaku (%)	12 - 16	14 - 16
Pracovní teplota (°C)	21 - 25	25 - 27
Počet přísad	6 (lze dodat i jako pre-mix)	3
Ohýbatelnost	Přijatelná	Přijatelná
Rychlost pokovu (při 0,7 A/dm ²)	6 - 8 μm/h	7 - 8 μm/h

Kyselá technologie Zn-Ni

Slabě kyselá lázeň ZINNI AC AF 210 z portfolia KUNZ Chemicals je technologie pro pokov slitiny s obsahem Ni 12 - 15%. Díky svým parametrům se tato technologie hodí především pro přímý pokov litiny a malých dílů (spojovací materiál).

Mezi hlavní výhody ZINNI AC AF 210 patří:

- stabilní obsah zapracovaného niklu
- vysoká korozní odolnost i při teplotním namáhání
- vysoká proudová účinnost (>90%)
- nízký obsah komplexotvorných látek (systém bez amonných solí) = jednoduchá likvidace odpadních vod
- vynikající nukleace umožňující přímý pokov litiny
- možnost pokovu sintrovaných materiálů a kalených dílců
- dobrý dekorativní vzhled povlaku

Tabulka 3: Základní parametry ZINNI AC AF 210

<i>Parametr</i>	<i>Pracovní rozmezí</i>
Zinek (g/l)	15 - 25
Nikl (g/l)	25 - 40
KCl (g/l)	180 - 220
H ₃ BO ₃ (g/l)	15 - 25
pH	5,0 - 5,8

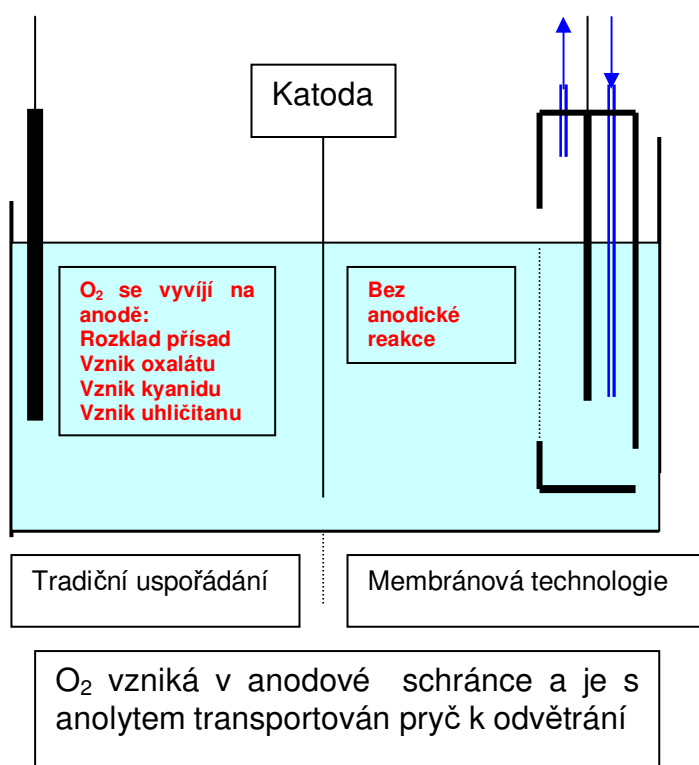
Porovnání alkalické a kyselé ZnNi technologie

	<i>Alkalická technologie</i>	<i>Kyselá technologie</i>
<i>Dílce</i>	vhodné pro komplexní dílce vhodné pro velké, jednoduché dílce	vhodné pro malé díly, spojovací materiál vhodné pro litinu, brzdové dílce
<i>Přímý pokov litiny</i>	+	+++
<i>Lesk povlaku</i>	++	+++
<i>Proudová účinnost</i>	++	+++
<i>Distribuce tloušťky povlaku</i>	+++	+
<i>Homogenita distribuce Ni</i>	+++	++
<i>Korozní odolnost</i>	+++	++
<i>Likvidace odpadních vod</i>	+	++
<i>Náklady na pokov</i>	+	++

Reflectalloy XL - membránová technologie s vysokým výkonem

Rostoucí poptávka po slitině Zn-Ni vyloučené z alkalické technologie staví zakázkové galvanizovny před otázkou jak zajistit dostatečné kapacity na vykrytí požadavků trhu. V principu existují dvě cesty k řešení: První z nich je investice do nového zařízení, která je finančně velmi náročná a časově zdlouhavá. Druhým řešením je instalace membránové technologie Reflectalloy XL, která umožňuje zvýšit kapacitu stávajícího zařízení v řádu desítek procent a to za rozumných investičních nákladů a v relativně krátkých realizačních lhůtách.

Principem technologie Reflectalloy XL je separace anodového prostoru od vlastního elektrolytu iontově-výměnnou membránou. Ta umožňuje transport náboje, ale zamezuje kontaktu elektrolytu s kyslíkem vznikajícím na anodě. Tím se omezí rozklad organických přísad na produkty, které snižují proudovou účinnost i rychlost pokovu. Zamezením kontaktu anody s elektrolytem se zcela eliminují i komplexní děje na anodě, které jsou zdrojem uhličitanu, šťavelanu a kyanidu.



Obr. 3: Porovnání tradičního uspořádání s membránovou technologií

Reflectalloy XL přináší především tyto výhody:

- zvýšení kapacity výrobního zařízení až o 60 % (bubnový pokov)
- snížení nákladů na chemii na pokovenou plochu až o 30% (bubnový pokov)
- dlouhodobá stabilizace kvality pokovu
- snížení obsahu rozkladných produktů (TOC na úrovni 25 g/l = nové nasazení)
- provoz lázně bez vymrazování, opadá likvidace separovaného uhličitanu
- lázně bez kyanidů = jednoduchá likvidace odpadních vod
- snížení nákladů na údržbu - lázně bez šťavelanu
- jednoduchý provoz

Technologie Reflectalloy XL je instalována s lázní Reflectalloy ZNA.

Technologie Reflectalloy XL je chráněna patentem EP 1102875.

Technologie Reflectalloy ZNA je chráněna patenty EP 0649918 a US 5417840.

Reference

1. Performance Characteristics of Zinc Alloys; D.Crotty, R.Griffin; Plating and Surface Finishing (1997)
2. Zinc-Alloy Electrodeposits for Improved Corrosion Protection, G. W. Loar, K.R. Romer and T. J. Aoe, Plating and Surface Finishing (1991)
3. Internal Communication Atotech, P. C. Wynn, Atotech UK (2000)
4. Internal Communication Atotech, P. C. Wynn, Atotech UK (2001)
5. Yaganawa et. al., US Patent 4,877, 496 (1989)
6. Oshima et al., US Patent 4,889,602 (1989)
7. Replacing Hexavalent Chromium in Passivations on Zinc Plated Parts, P. C. Wynn, C. V. Bishop, Product Finishing (2001)
8. Electrodeposition - The Materials Science of Coatings and Substrates, J. W. Dini, Noyes Publications (1992)
9. Effects of Zinc Nickel Alloy Composition, C. V. Bishop and D. Block (McGean-Rohco-Atotech), F. C. Freitas (Central Metal Finishing), AESF SUR/FIN '98 (1998)
10. Internal Communication Atotech, Dr. N. Dambrowsky, Atotech Deutschland (2007)