



**Alkaliczny proces cynkowania
stopowego Zn-Ni - idealny dla
wymagających detali
w branży lotniczej**

SLOTLOY ZN 80

- 1. Przyczyny zastępowania powłok Cd przez Zn-Ni**
- 2. Rynek cynku niklu**
- 3. Zalety cynku niklu**
- 4. Rys historyczny rozwoju kąpeli cynk-nikiel**
- 5. Rzut oka na system alkaliczny SLOTOLOY ZN 80**
- 6. Pozostałe kąpiele Zn-Ni z firmy Schloetter**
- 7. Sposoby zastępowania sześciowartościowych powłok konwersyjnych na kadmie**

Quo vadis wodorze ?

**Podczas elektrochemicznego osadzania
powłok na stalach wytrzymałościowych!**

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Wprowadzenie

Stale wytrzymałościowe są stosowane w przemyśle lotniczym oraz samochodowym w celu redukcji wagi gotowych komponentów.

Ze zwiększeniem wytrzymałości stali wzrasta ich podatność na kruchość spowodowaną przez nawodnienie

Stosuje się różne powłoki metaliczne w celu poprawy odporności korozyjnej stali (Cd, Zn, ZnNi...)

Problem: Wodór tworzący się w procesie galwanicznym może powodować nawodnienie, a w konsekwencji pękanie detali po pewnym czasie

Problem może być rozwiązany poprzez zastosowanie tzw. Procesów LHE
(Low Hydrogen Embrittlement).

(Procesów o niskim poziomie nawodnienia)

Powłoki kadmowe są nieprzyjazne środowisku

Cynk nikiel to obiecująca alternatywa!!!

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Wprowadzenie

Rozwój procesu ZnNi-LHE dla zastąpienia powłok kadmowych

Strategia badań:

Oznaczenie ilości wodoru wydzielającego się podczas procesu.

Dopracowanie parametrów procesu w celu ograniczenia wnikania wodoru do struktury detali.

Metoda oznaczenia:

Pomiar ilości wodoru przenikającego przez membranę wykonaną ze stali wytrzymałościowej oznaczany metodą in-situ podczas cynkowania stopowego.

Równowaga wodorowa: Ile wodoru jest produkowane i co się z nim dzieje?

Pomiar ilości uwalnianego wodoru: Ile rzeczywiście go „odzyskujemy” w procesie odwodorowywania?

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Balans ilości wodoru

Jaka jest całkowita ilość wodoru tworzącego się na powierzchni pokrywanego detalu?

Jaka jego część ,ucieka' do atmosfery?

Najważniejsze: jaka jego część wnika w strukturę materiału?



Jaka jest rzeczywista korelacja pomiędzy ilością przenikającego wodoru i jego wpływem na kruchość podłoża?

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Pierwsze wyniki

Następujące parametry zostały już ustalone:

- Sposób przygotowanie powierzchni przed obróbką
- Optymalny skład elektrolitu do osadzania Zn-Ni
- Najlepsza katodowa gęstość prądu podczas procesu

Materiał był wolny od nawodorowania gdy udało się nałożyć porowatą warstwę cynku-niklu.

Powłoka
Stal (podłoże)



**Jest nie tylko istotne ile wodoru wnika w podłoże podczas procesu,
najważniejsze jest ile tego wodoru może się samodzielnie uwolnić!**

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Główne cele i pytania!

Jaka ilość wodoru jest uwalniana podczas obróbki cieplnej po procesie?

Jaka ilość wodoru jest ,więziona' podczas osadzania?

Jakie jest krytyczne stężenie wodoru dla stali wytrzymałościowych!

Porównanie: **Cynk nikiel z powłokami Zn, Ni oraz Cd**

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Informacja o badanych powłokach

Porównanie ZnNi z powłokami Zn-, Ni- i Cd-				
Parametry	LHE-ZnNi (alkaliczny)	Kadm błyszczący	Nikiel (Sulfonianowy)	Cynk alkaliczny, bezcyjankowy
Gęstość prądu [A/dm ²]	2,5	2	4	2
Temperatura [°C]	28 - 32	15 - 30	50 - 60	20 - 35
Średnia grubość [µm]	13	13	13	13
Obróbka końcowa	Pasywacja Cr ³	Żółte chromianowanie	Brak	Brak

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Metody analizy!

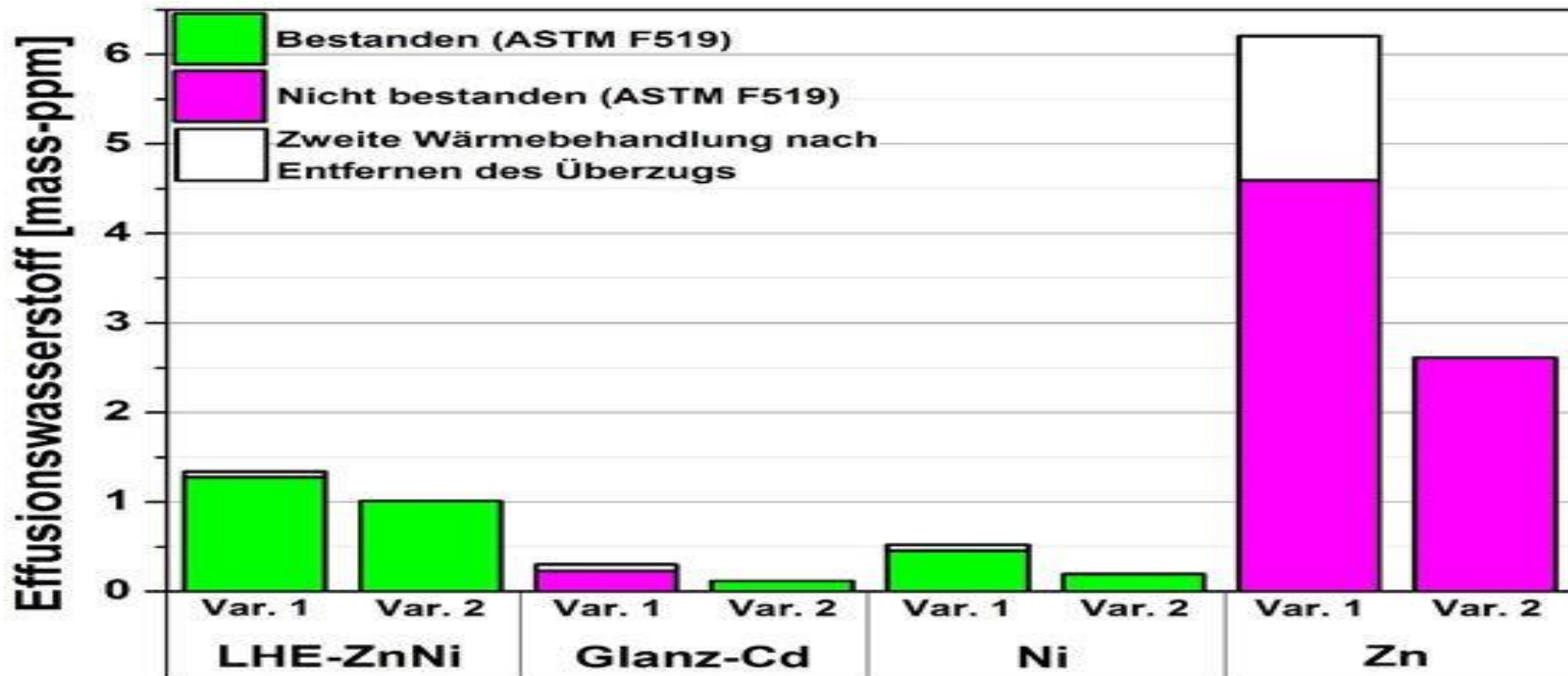
Pomiar ilości uwalnianego wodoru	
Ilościowe oznaczenie wodoru przed i po usunięciu elektrochemicznie nałożonej powłoki	
Variant 1	Variant 2
Osadzony metal	Osadzony metal
	Mechanicznie usunięta naniesiona powłoka
Obróbka cieplna + HCA	Obróbka cieplna + HCA
Test zrywania	Test zrywania
Mechanicznie usunięta naniesiona powłoka	
Obróbka cieplna + HCA	
Test zrywania (ASTM F519) dla 4 próbek	

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Zastanówmy się nad wpływem odwodorowywania

Wyniki pomiarów wariant I:

Ilość uwalnianego wodoru przed i po zdjęciu powłoki

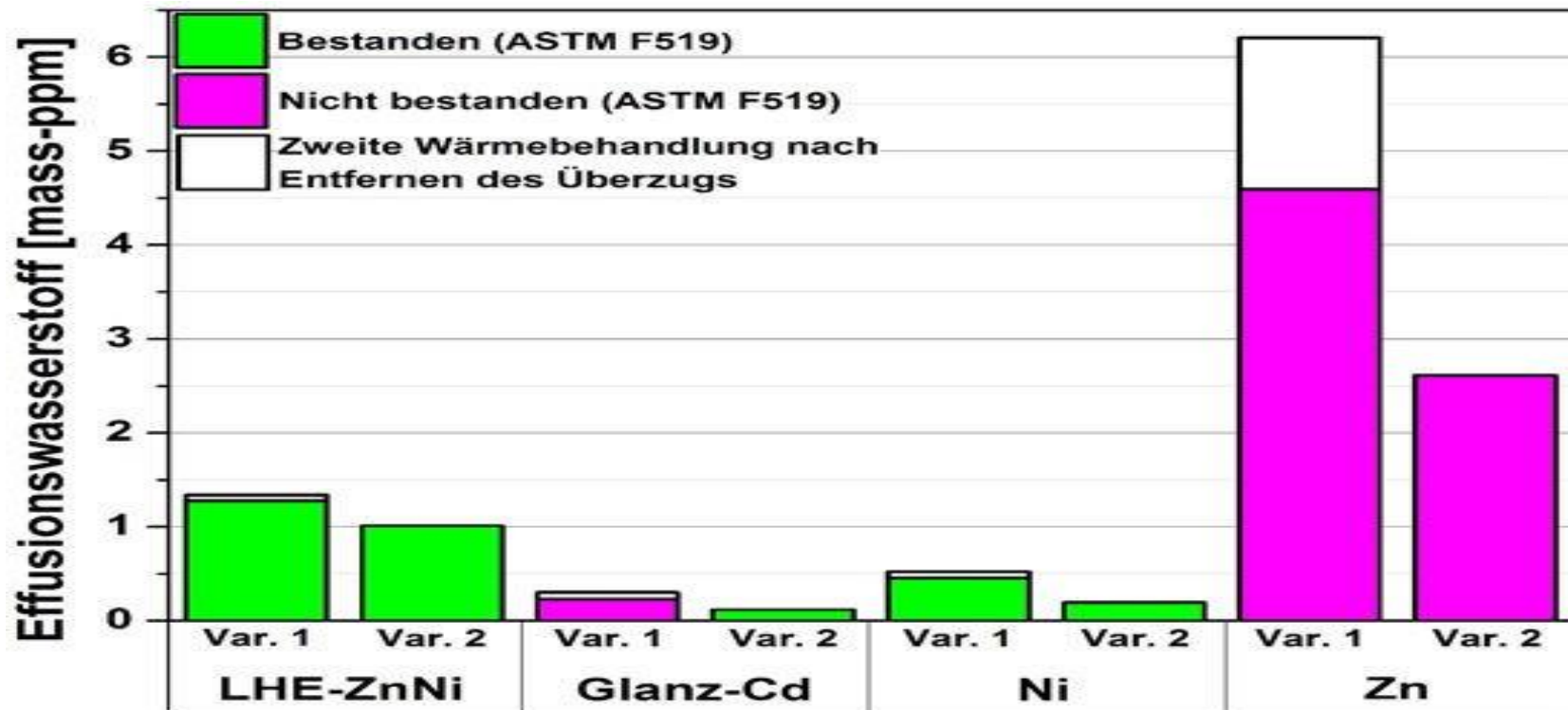


1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Zastanówmy się nad wpływem odwodorowywania

Wyniki pomiarów wariant II:

Ilość uwalnianego wodoru po zdjęciu powłoki



1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Zastanówmy się nad wpływem odwodorowywania

Zauważono wyższą ilość uwalnianego wodoru z części pokrywanych niż z takich samych nie pokrytych innymi powłokami metalicznymi!! Dlaczego ??

Hipoteza:

Wodór jest więziony nie tylko przez podłoże(stal), ale znaczna część jest pochłaniana przez nakładana powłokę.

Pomiar GD-OES (optycznej spektrometrii emisyjnej z wyładowaniem jarzeniowym) pokazała, że wodór może być więziony w strefie granicznej między podłożem, a nanoszoną powłoką. Ten wodór może ulec dyfuzji w głąb materiału podłoża podczas procesu obróbki termicznej i może powodować kruchość..

To przyczyna dla której detal pokrywany ukazuje większa ilość wodoru od detalu surowego!

1. Powody dla których warto zmienić Kadm na Zn-Ni

Zdolność adsorbowania wodoru

Powłoki ZnNi-, Ni-, Zn- mogą uwięzić pewną ilość wodoru!

Wodór zawarty w samej powłoce może powodować kruchość podłoża odwleczoną w czasie.

Obróbka cieplna wiąże się jednak z ryzykiem uwięzienia większej ilości wodoru w podłożu.

Ilość wodoru uwalniana podczas procesu odwodorowywania powłoki kadmowej jest bez znaczenia w świetle zmian jakie następują w stalach wytrzymałościowych podczas tego procesu!

Podsumowanie

Nakładanie powłoki cynkowo-niklowej ogranicza nawodnienie podłoża, a w następstwie zmniejsza ryzyko pękania materiału

Pomiar ilości tworzonego wodoru wraz z balansem wodorowym umożliwia zoptymalizowanie procesu.

Zdolność uwalniania nagromadzonego wodoru w trakcie procesu termicznej obróbki jest dalece bardziej krytyczny niż sama ilość która jest bezpowrotnie uwięziona w strukturze materiału podłoża.

Ciągle chcesz używać kadm?

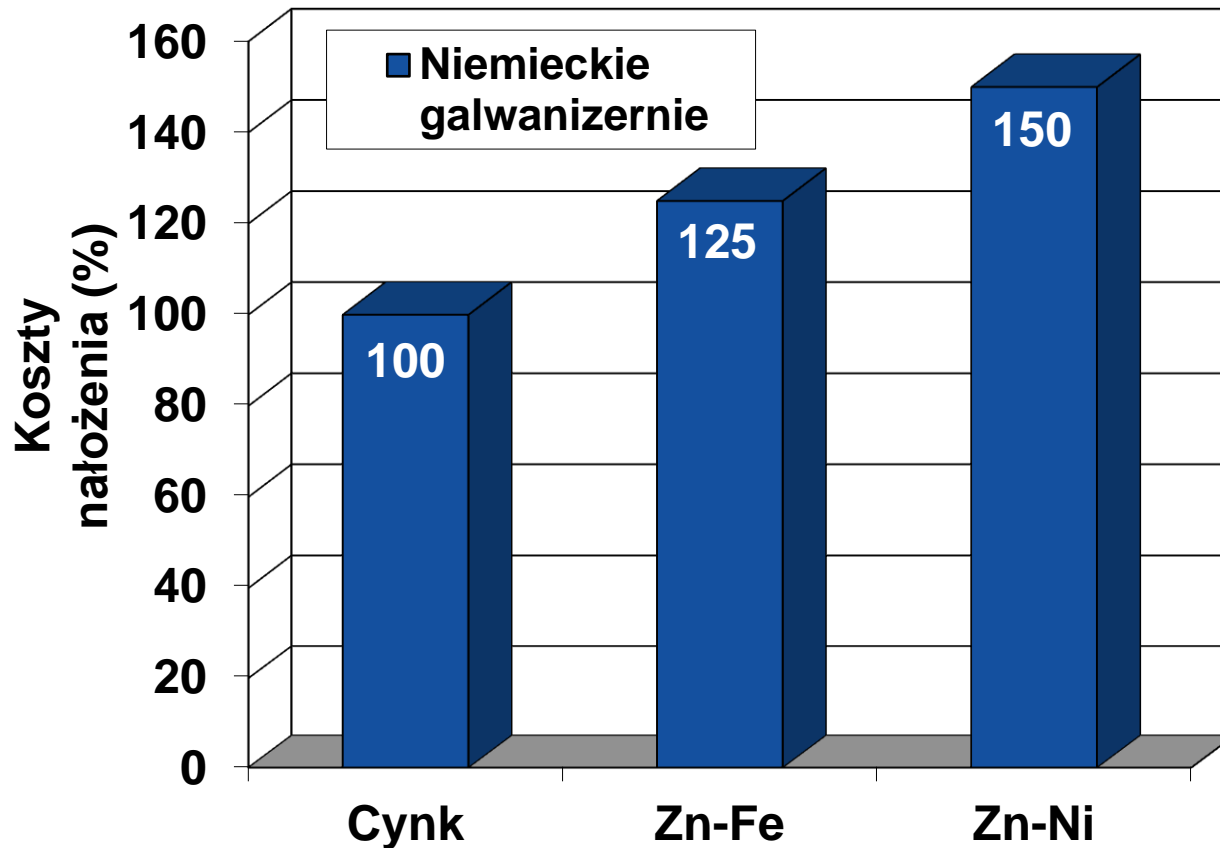
Zatrucie kadmem powoduje:

- Biegunki, bóle brzucha
- Uszkodzenia nerek
- Odwapnienie kości
- Uszkodzenia centralnego układu nerwowego
- Uszkodzenia systemu immunologicznego
- Może powodować bezpłodność
- Może powodować zaburzenia psychiczne
- Może działać rakotwórczo!



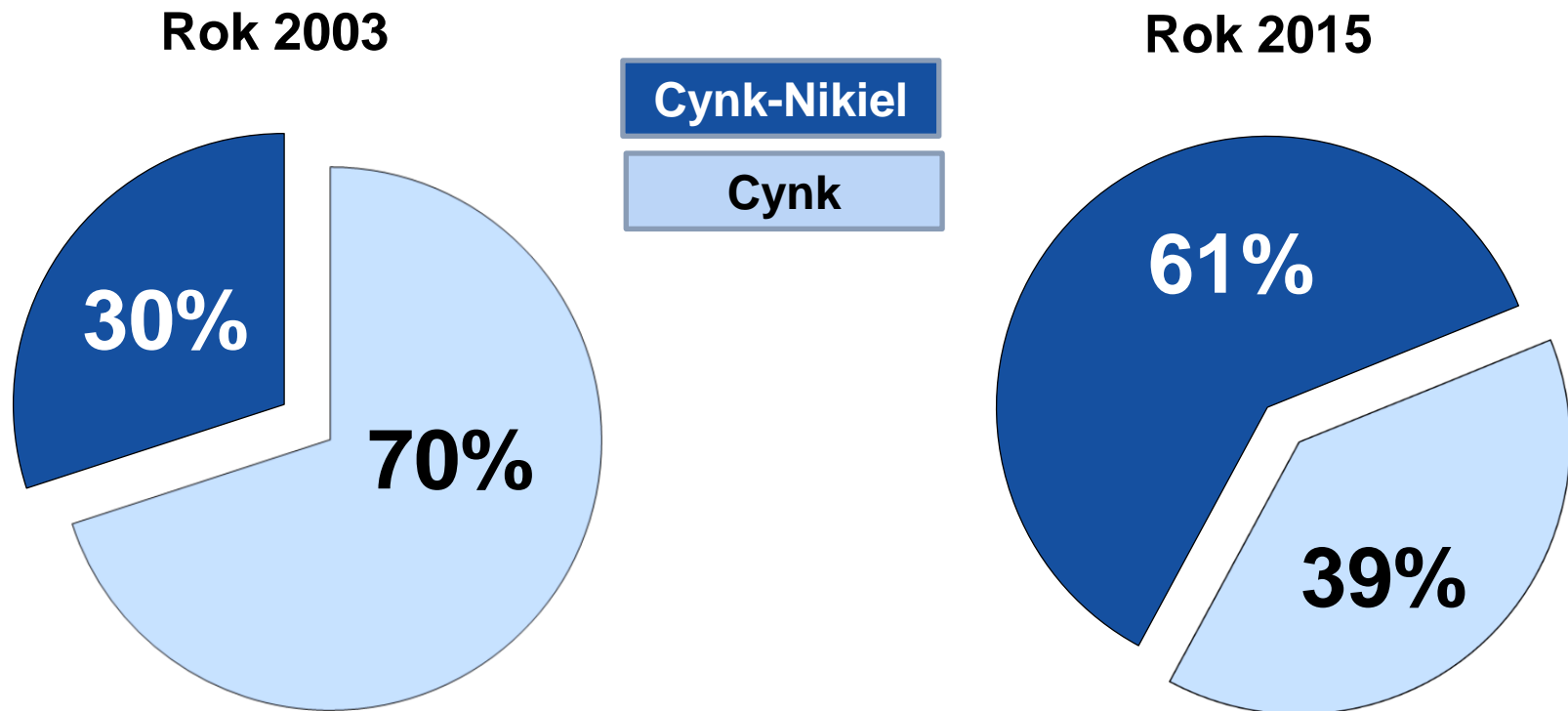
2. Rynek cynku-niklu

→ Ekonomiczne porównanie kosztów osadzania cynku, cynku-żelaza i cynku-niklu.



3. Zalety cynku niklu

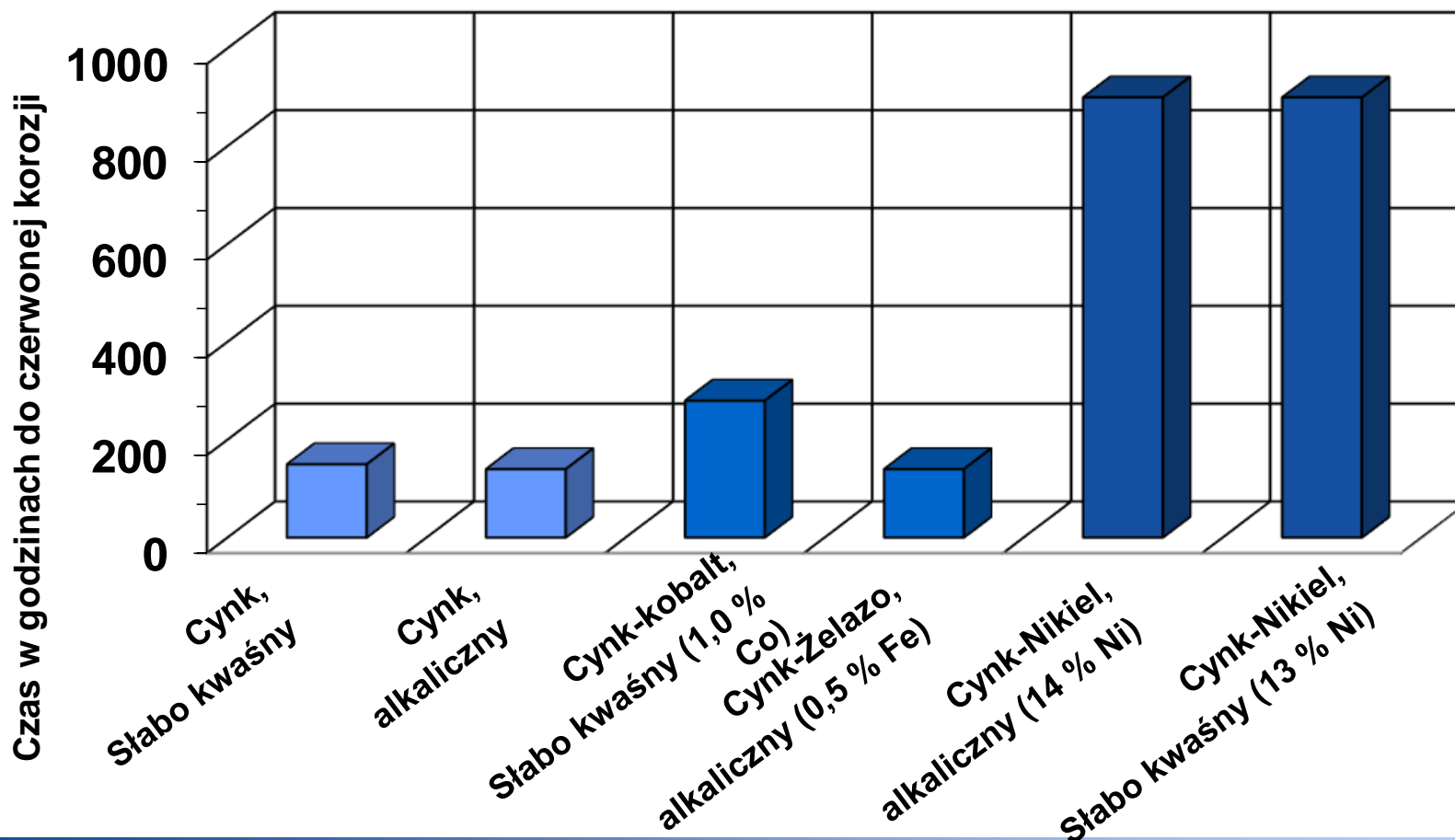
- Dobre doświadczenia praktyczne, także po nałożeniu zakazu na Cr(VI)
- Rosnąca sprzedaż cynku niklu w Niemczech



3. Zalety cynku niklu

→ Wymagania stawiane odporności korozyjnej do tzw. czerwonej korozji są spełniane zarówno przez powłoki osadzone z kąpeli alkalicznych jak i słabo kwaśnych.

Grubość 8 μm ; w neutralnej mgie solnej



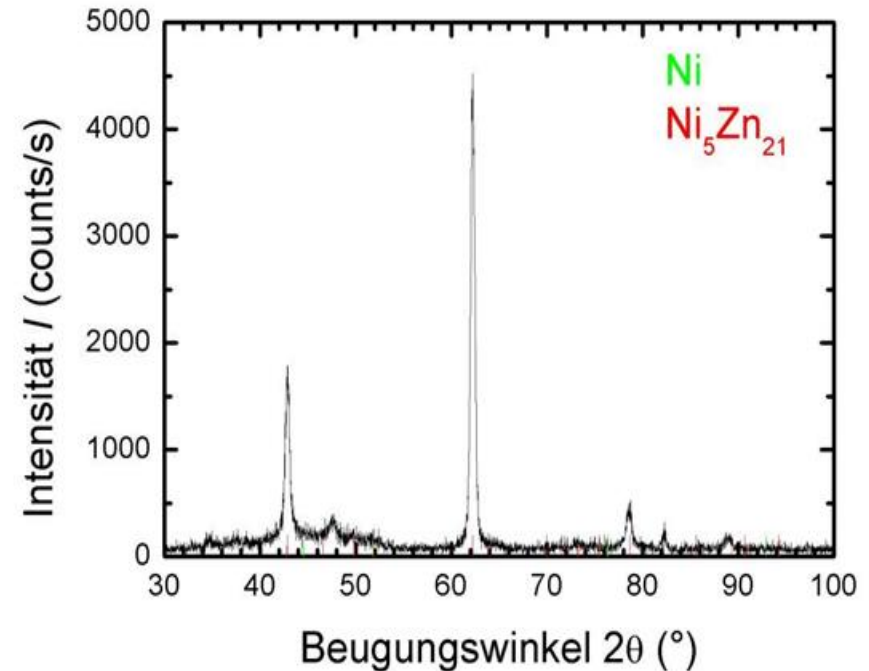
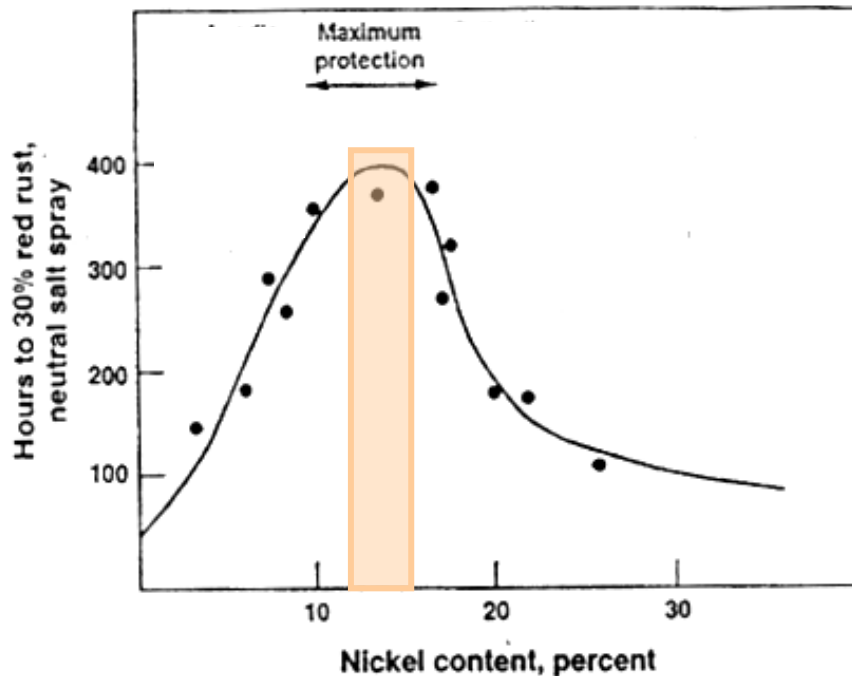
3. Zalety cynku niklu

Przegląd odporności korozyjnej w teście w komorze solnej dla powłoki kadmowej:

Powłoka	Ilość godzin w komorze solnej
Cd5/A Cd5/F	48
Cd5/C Cd5/D Cd8/A Cd8/F	72
Cd8C Cd8/D Cd12/A Cd12/F	120
Cd12/C Cd12/D Cd25/A Cd25/F	192
Cd25/C Cd25/D	360

3. Zalety cynku niklu

➔ Wysoka odporność korozyjna do korozji podłoża

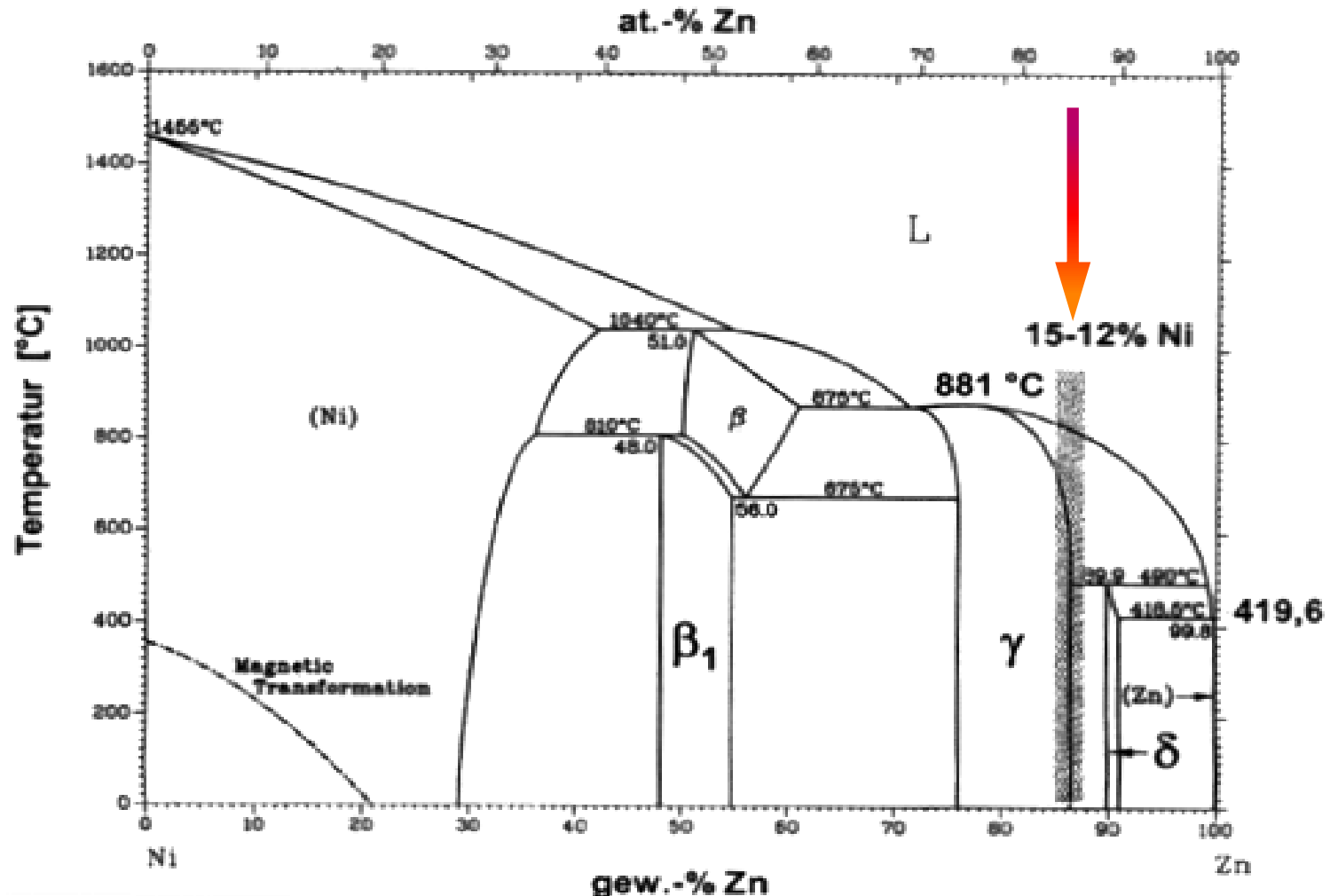


Najlepsza odporność korozyjna do korozji podłoża osiągnana jest przy 12-15 % zawartości niklu w powłoce.

Osadzanie „czystej“ γ -fazy dla zapewnienia najlepszej ochrony korozyjnej!

3. Zalety cynku niklu

➔ Diagram fazowy stopu cynk-nikiel



2. Zalety cynku niklu

→ Brak korozji kontaktowej z aluminium

Mierzony potencjał korozyjny w 5 % NaCl

Metal	Potencjał	
Magnez	- 1,56	
Cynk (Powłoka)	- 0,71 do - 0,76	
Zn-Fe, Zn-Co	- 0,66 do - 0,71	
Aluminium*	- 0,46 do - 0,61	←
Zn-Ni (13 % Ni)**	- 0,56	←
Stal	- 0,26	

* Zależne od składu stopu

** Słabo kwaśny proces Zn-Ni

3. Zalety cynku niklu

➔ **Możliwość bardzo gęstego wieszania detali na zawieszkach**



**Detale wieszane na 4
rzędowej zawieszce z
wykorzystaniem anody
wewnętrznej**

3. Zalety cynku niklu

➔ Próby z wpływem temperatury na odporność korozyjną

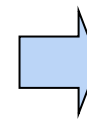
720 h NSS (DIN EN ISO 9227)



SLOTOPAS ZNT 80
HT: 24 h, 120°C



SLOTOPAS ZNT 80
HT: 96 h, 180°C

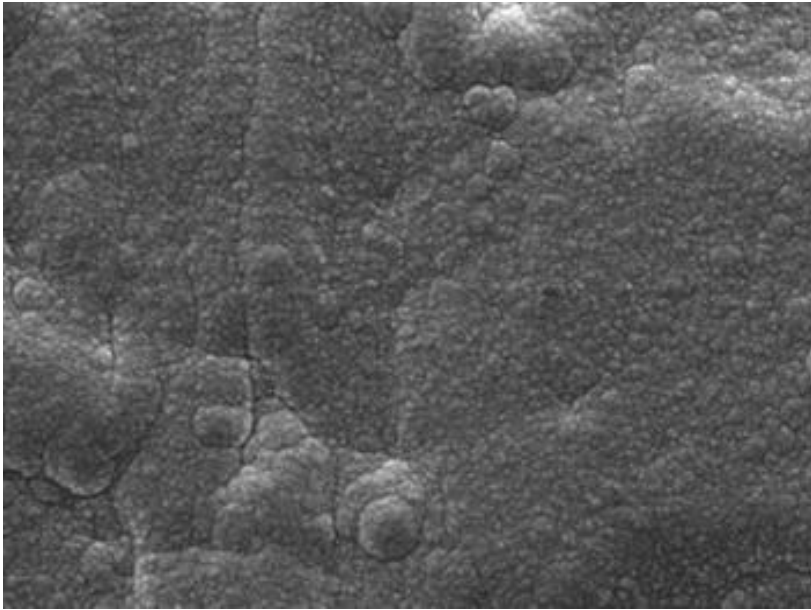


**Praktycznie bez
wpływu na odporność
korozyjną powłoki!**

3. Zalety cynku niklu

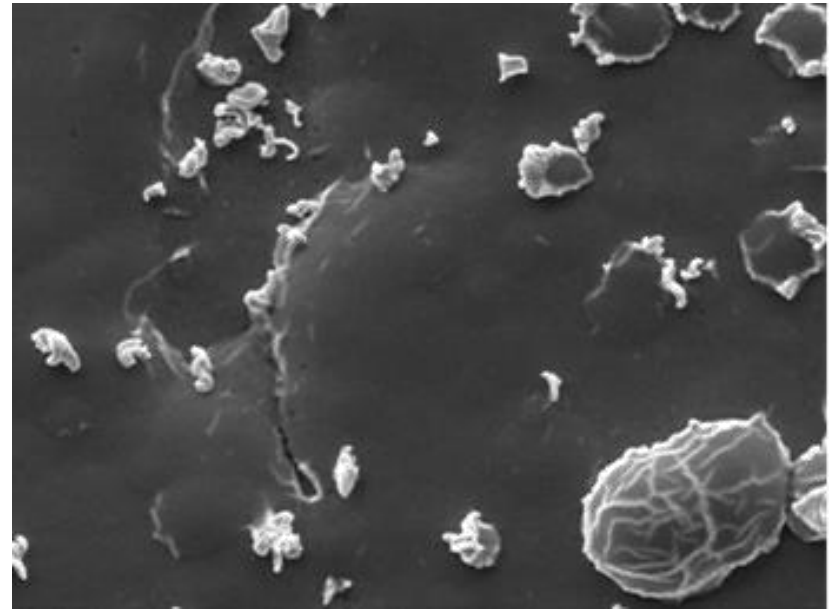
→ Brak powstających wiskerów

→ Brak wiskerów (50 °C, 24 h)



alkaliczny Cynk-Nikiel

→ Widoczne wiskery (50 °C, 24 godziny)



alkaliczny Cynk

3. Zalety cynku niklu

→ Doskonała odporność mechaniczna powłoki

Rodzaj powłoki	Twardość [HV]
Cynk (kwaśny)	40 - 130
Cynk (alkaliczny)	80 - 150
Cynk/Żelazo (alkaliczny)	100 - 130
Cynk/Kobalt (kwaśny)	190 - 220
Cynk/Nikiel (alkaliczny)	410 - 430
Cynk/Nikiel (kwaśny)	430 - 450



**Wzrost
twardości**

3. Zalety cynku niklu

Podsumowanie

- Lepsza odporność korozyjna, szczególnie do czerwonej korozji przy zawartości 12 - 15 % wagowych niklu
- Mała ilość tworzących się produktów korozji
- Doskonała odporność na wysokie temperatury
- Stabilność temperaturowa, brak wiskerów
- Brak korozji kontaktowej z aluminium
- Wysoka odporność na zużycie
- Brak efektu nawodorowania/ nie ma potrzeby odwodorowywania!
- Nie powoduje reakcji alergicznej w kontakcie ze skórą

4. Rys historyczny rozwoju kąpieli cynk-nikiel

1986

- Elektrolit słabokwaśny SLOTOLOY 10.
- To pierwszy na świecie elektrolit dla branży samochodowej.

1992

- Alkaliczny proces SLOTOLOY ZN 50.

1997

- Alkaliczny proces SLOTOLOY ZN 60.
- Wyższa wydajność prądowa w procesie bębnowym.

2003

- Alkaliczny proces SLOTOLOY ZN 80.
- Wyższa wydajność prądowa w procesie zawieszkowych.

2009

- Kąpiel cynk nikiel z 80 % wydajnością prądową SLOTOLOY ZN 210.

4. Rys historyczny rozwoju kąpeli cynk-nikiel

2011

- Elektrolit słabokwaśny SLOTOLOY ZN 310,
- Kąpiel bez jonów amonowych opracowana do pokrywania żeliwa.

2013

- Elektrolit słabokwaśny SLOTOLOY ZN 320.
- Kąpiel bez kwasu borowego opracowana do pokrywania żeliwa.

2016

- Elektrolit słabokwaśny SLOTOLOY ZN 1000.
- Bardzo błyszczący, pracujący z niskim stężeniem metali, opracowana do pokrywania żeliwa.

2017

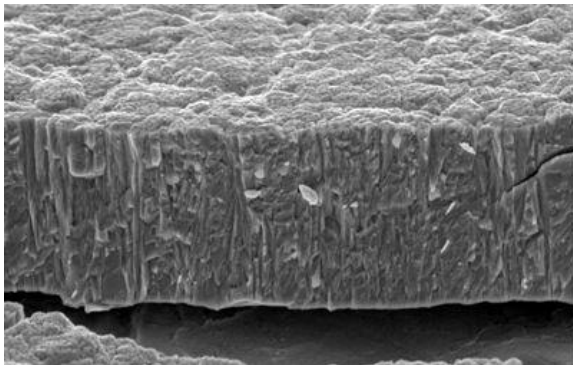
- Jeszcze wyższa wydajność i niemal całkowite wyeliminowanie tworzenia się szkodliwych cyjanków w kąpeli alkalicznej...

5. Wprowadzenie procesu SLOTOLOY ZN 80

- **Cynk-nikiel SLOTOLOY ZN 80 jest alkalicznym procesem stosowanym do osadzania stopu o zawartości 12 - 15 % niklu.**
- **Cynk nikiel SLOTOLOY ZN 80 pracuje z nierozpuszczalnymi anodami niklowymi lub stalowymi pokrytymi Ni.**
- **Charakteryzuje się dobrym rozkładem metalu oraz równym składem osadzanego stopu w szerokim zakresie gęstości prądu.**
- **Proces opracowany do pracy na liniach zawieszkowych.**

5. Wprowadzenie procesu SLOTOLOY ZN 80

Właściwości powłoki osadzanej z kąpeli SLOTOLOY ZN 80

Twardość:	520 – 550 HV	
Wygląd:	półbłyszczący	
Struktura:	kierunkowa	
Temperatura topnienia:	> 700 °C	
Średni współczynnik tarcia:	0,313 (zależy od właściwości materiału podłoża)	
Skład stopu:	11 – 15 % Ni	
Odporność korozyjna, (czerwona korozja bez pasywacji)	800 – 1000 h wg DIN EN ISO 9227 NSS	
Test szoku termicznego VW TL-244:	Zaliczony	

6. Kąpiele stopowe Zn-Ni firmy Schloetter

Sumaryczna objętość kąpiei do Zn-Ni firmy Schloetter w Niemczech



6. Kąpiele stopowe Zn-Ni firmy Schloetter

Wskazówki dotyczące konserwacji

Nasze procesy są opracowane do pracy w niemal każdych warunkach:



6. Kąpiele stopowe Zn-Ni firmy Schloetter

**Prawie żadnych limitów w możliwości zastosowania
alkalicznego Zn-Ni.....**



**..... wyłączając pokrywanie stali
stopowych oraz żeliwa.**

6. Elektrolity do osadzania stopowego cynku niklu i pasywacje do tych procesów



Pasywacja transparentna
→ różne wariacje kolorów od bezbarwnego do brązowego



Czarna pasywacja z uszczelniaczem
→ głęboki, równy czarny kolor



Pasywacja transparentna z uszczelniaczem
→ równe, srebrne wykończenie

6. Elektrolity do osadzania stopowego cynku niklu i pasywacji do tych procesów



**Pasywacja
grubopowłokowa**
→ pełna irydizacja



**Pasywacja
cienkopowłokowa**
→ niebieski kolor

**W Europie tylko kilku klientów
używa pasywacji
grubopowłokowych po Zn-Ni**

**→ dla efektu ,marketingowego',
bo lepszy kolor**

**→ dla lepszego rozróżnienia
części pokrytych i niepokrytych.**

7. Zastępowanie chromianowań po procesie kadmowania



Zastępowanie sześciowartościowych chromianowań na powłokach kadmowych przez transparentne pasywacje oparte na chromie trójwartościowym



7. Zastępowanie chromianowań po procesie kadmowania

Odporność korozyjna wymagana przez Klienta(Produkcja helikopterów)
336h bez korozji podłoża



Test performed per MIL-A-8625, ASTM B117 and ČSN EN ISO 9227: 336 hours

Zastępowanie żółtych chromianowań sześciowartościowych przez oparte na barwnikach trójwartościowe pasywacje jest powszechnym zjawiskiem wśród niemieckich galwanizerni pracujących dla przemysłu lotniczego



