

BISENIJA PETROVIC¹
VOJKA GARDIĆ²

Stručni rad
UDC:620.197.6:669.588.56=861

Nanošenje prevlake cinka toplim postupkom na gvožđe i čelik

Deo 1: zaštita od korozije

Postupak toplog cinkovanja je najviše korišćen metod baziran na primeni prevlaka cinka na čeliku radi zaštite od korozije. Razvoj postupka toplog cinkovanja realizuje se kroz razvoj pripreme, primenu različitih legirajućih elemenata u kupatilu koje sadrži minimum 98 % čistog otopljenog cinka, razvoj naknadne obrade prevlake cinka.

Ključne reči: postupak toplog cinkovanja, prevlake cinka, modifikovane prevlake, otpornost prema koroziji

1. UVOD

Površinska zaštita gvožđa i čelika prevlakama cinka, nanetim toplim postupkom, je veoma efikasna u različitim sredinama, uz to je ekološki podobna. Imajući u vidu gubitke koji nastaju zbog korozije gvožđa i čelika, upotreba toplog cinkovanja u zaštiti znači uštedu energije i resursa uz minimalan uticaj na okolinu [1].

Metalni cink ima brojne karakteristike koje ga čini veoma dobrim za upotrebu u obliku prevlaka za zaštitu proizvoda. Prevlake cinka nanete toplim postupkom imaju veoma dobru adheziju sa osnovnim materijalom, veoma su duktilne, a na površini se, u atmosferi, formira gust sloj korozionih produkata koji ih štite od daljih uticaja te sredine. Cink ima negativni elektrohemski potencijal u odnosu na gvožđe, pa je cinkova prevlaka na gvožđu i čeliku efikasna anodna prevlaka [2,3].

Postupak nanošenja prevlake cinka uranjanjem čeličnih komada u rastop cinka je tehnički jednostavan postupak dobijanja ujednačene dobro prianjajuće prevlake cinka i na složenijim formama. Tako, ove prevlake se koriste za zaštitu u arhitekturi, na brodovima, vozilima, uredajima, na električnim uredajima u svakodnevnoj primeni, u gradevinarstvu, kao i u drugim oblastima. Razvoj tehnologije nanošenja prevlake cinka toplim postupkom na gvožđe i čelik na različite forme u tendenciji je razvoja, ali je nužno povezana sa razvojem industrije gvožđa i čelika [4, 5].

2. TEHNOLOŠKI PROCES NANOŠENJA PREVLAKE CINKA

Tehnološki postupak toplog cinkovanja obuhvata: hemijsku pripremu, cinkovanje i naknadnu obradu.

Adrese autora: ¹Institut za ispitivanje materijala, Bulevar vojvode Mišića 43, 11 000 Beograd, ²Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor

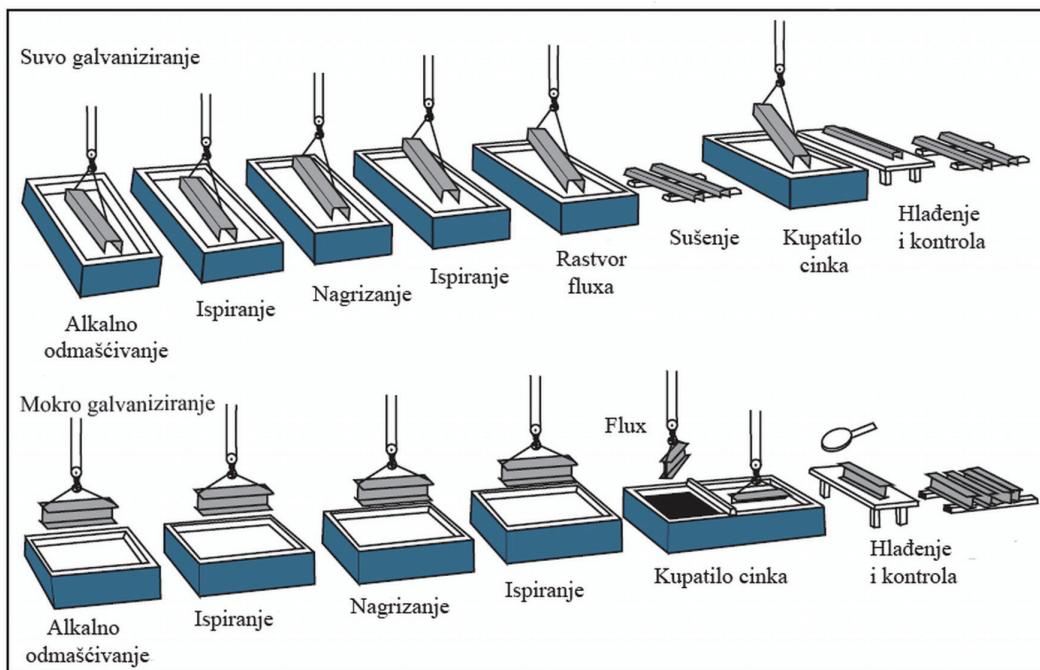
Zavisno od vrste delova koji se obrađuju, postupak se može izvoditi diskontinuirani i kontinuirano uz programirano vođenje. Diskontinuirani proces toplog nanošenja prevlaka cinka na gvožđe i čelik podrazumeva da se pripremljeni komadi uranjuju u kadu sa otopljenim cinkom. Da bi se proces nanošenja prevlake cinka obavio adekvatno neophodno je da se pre realizuju neophodni tehnički uslovi kao što su: izrada konstrukcije pogodne za toplo cinkovanje, uvezši u obzir maksimalnu dozvoljenu dimenziju u odnosu na opremu (veličina radnih kada i instalirani transportni sistem); grube nečistoće kao što su: ostaci boja, drugih vrsta premaza, ostaci šljake od zavarivanja i grube masnoće da se otklone pre ulaska u pogon, itd. [6].

Hemijska priprema osnovnog materijala za nanošenje prevlake cinka toplim postupkom počinje odmašćivanjem. U zavisno od materijala i načina zamašćenja biraju se alkalni ili kiseli rastvor.

Posle odmašćivanja sledi ispiranje, praktikuje se štedno ispiranje sa planiranim povremenim ispuštanjem vode u otpadne vode [7].

Radi otklanjanja produkata korozije, u pripremi sledi proces nagrizanja, u rastvorima kiselina. Najčešće se koristi hlorovodonična ili sumporna kiselina. U [8,9] data je analiza korišćenja kako sumporne i hlorovodonične kiseline, pojedinačno, tako i primena njihove smeše, sa preporukama za primenu u zavisnosti od vrste čelika. Pri odabiru odgovarajućeg rastvora kiselina za nagrizanje, bitno je uzeti u obzir, koliko ta primena ima uticaj na radnu i životnu sredinu, kao i koliko je razvijena tehnologija regeneracije istrošenog rastvora kiselina.

Ispiranje posle nagrizanja je štedno sa mogućim povremenim ispuštanjem ispirnih voda u otpadne vode. Kao kod odmašćivanja, tako i kod nagrizanja ispiranje se praktikuje štedno, iz razloga što se radi o veoma gabaritnim delovima pa su iznošenja rastvora velika.



Slika 1 - Šema tehnološkog postupka toplog cinkovanja

Fluksovanje pre uranjanja komada u kupatilo sa otopljenim cinkom, koristi da se osnovni metal prekriva slojem fluksa radi završnog intezivnog čišćenja i inhibiranja zbog moguće dalje oksidacije gvožđa i čelika pre uranjanja u radnu kadu. Cook [10] detaljno je obradio sastav, ispitivanje i kontrolu fluksa koji se koristi u pripremi za proces nanošenja prevlake cinka. Prema izboru načina tretmana u fluksu razlikuje se suvi i mokri postupak kako je prikazano na slici 1.

Posle obrade sredstvom za fluksovanje, očišćen predmet se unosi u kupatilo za nanošenje prevlake cinka, koje u osnovi mora da sadrži pre svega istopljeni cink. Ukupna količina nečistoća (osim gvožđa i kalaja) u rastopu cinka ne sme da pređe 1,5% po masi. Mehanizam reakcije između tečnog otopljenog cinka i čelika prikazan je u [11].

Cink ima temperaturu topljenja oko 419°C , a radna temperatura kupatila za cinkovanje iznosi u većini slučajeva od 440 do 460°C , a u posebnim slučajevima i više od 530°C .

Bicao [12] istraživao je uticaj temperature u kupatilu sa otopljenim cinkom na proces nanošenja prevlake cinka, i stvaranje različitih faza Zn-Fe legura.

Brzina povlačenja predmeta na koji se nanosi prevlaka cinka, bitno utiče na debljinu prevlake, i može značajno redukovati sloj čistog cinka na površini uzorka. Određivanje optimalne brzine povlačenja biće jedan od osnovnih faktora kvaliteta prevlake i cene koštanja. Često je ovaj parametar subjektivan i zavisi od operatera u pogonu [13].

Da bi se postigao optimalan rezultat nanošenja prevlaka toplim postupkom, rastopi cinka obično se legiraju drugim metalima. Safaeirad [14] istraživao uticaj dodatka olova u cinkovom kupatilu na mikrostrukturu, teksturu i mehaničke karakteristike zaštićene prevlakama cinka nanetim u ovim kupatilima. Shibli [15,16] prikazao je rezultate istraživanja prevlaka cinka formiranih u otopljenom cinku sa dodatkom Mg, Al, Ni i Pb kao legirajuće elemenata. Ugrađivanjem cinka u prevlaku nikla značajno se poboljšava otpornost prema koroziji, prevlake imaju dobro prijemanje i izvanredna fizička kao i mehanička svojstva. Adhezija je značajno bolja, kao i mehanička svojstva, naročito kada nikl disperguje u sloj ispod prevlake, ali prisustvo nikla utiče na smanjenje debljine prevlake. Unutrašnji barijerni sloj obogaćen gvožđe-oksidom, izaziva značajno poboljšanje procesa nanošenja i svojstva prevlaka cinka.

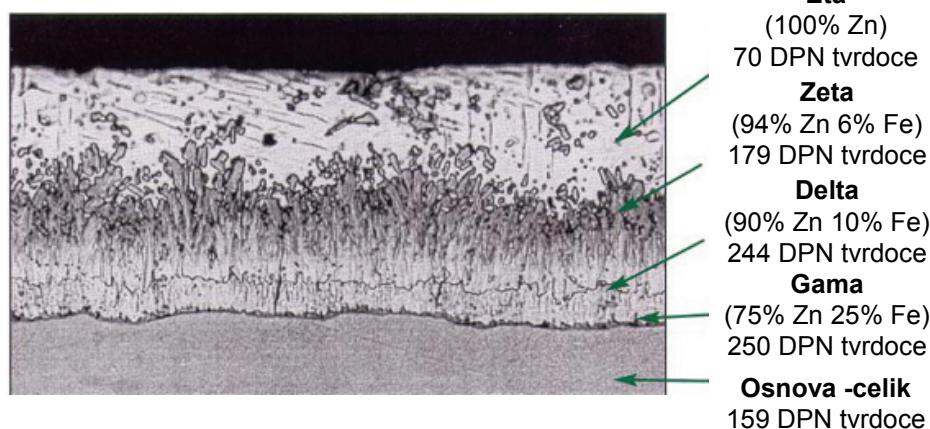
U [17,18,19] detaljnije su ispitivani parametri procesa toplog cinkovanja koji imaju bitan uticaj, kako na kvalitet prevlake cinka tako i na kvalitet zaštićenih predmeta. Identifikovane procesne promenljive su: temperatura u kupatilu za cinkovanje, brzina hlađenja, vreme uranjanja i sastav kupatila sa posebnim osvrtom na dodatak različitih elemenata, kao primer dodatak aluminijuma i antimona. Dodatak aluminijuma i antimona uslovilo je da su dobijene prevlake sa boljom otpornošću prema koroziji.

3. OSNOVNA SVOJSTVA PREVLAKE

Na čistoj površini predmeta od gvožđa ili čelika, nakon uranjanja u kadu sa otopljenim cinkom, nanosi

se višeslojna prevlaka (sl.2). Naime, u metalurškoj reakciji između gvožđa i cinka, formira se serija jedinjenja-legura cink-gvožđe. Brzina ove reakcije ide po paraboličnoj zavisnosti u odnosu na vreme, tako što je početna brzina reakcije velika i tada se formira glavni sloj zaštite. Posle toga se reakcija usporava i debljinu prevlake se bitno ne uvećava. Kada je reakcija između gvožđa i cinka praktično završena,

spoljašnji sloj je prevlaka je od čistog cinka. Predmet sa formiranim prevlakom se vadi iz kade, posle hlađenja pojavljuje se jasan i blistav metalni sjaj karakterističan za pocinkovane predmete. Kako je prikazano na slici 2 sa promenom sastava legure Zn-Fe menja se i tvrdoća, time što je znatno veća od tvrdoće osnovnog metala [20,21].



Slika 2 - Struktura prevlake cinka nanošene postupkom toplog cinkovanja

U radovima [22,23] istraživano je dodavanje nekih metala kao što su bakar, kadmijum i kalaj u kupatilo sa otopljenim cinkom i njihov uticaj na strukturu, debljinu i pojavu prskotina u prevlakama cinka. Bakar potpomaže razvijanje delta faze i sprečava razvijanje zeta faze. Suprotno njemu, kadmijum favorizuje formiranje eta i zeta faza, a sprečava razvijanje delta faze. Značajna promena u morfologiji prevlake zapaža se sa dodatkom kalaja. Ova istraživanja proširena su na ispitivanje prskotina posle ispitivanja na opterećenje u oblasti plastičnosti. U tom slučaju dodatak bakra utiče na pojavu i pružanje prskotina paralnih sa čeličnom osnovom, a kadmijum utiče na stvaranje i širenje oprečnih prskotina.

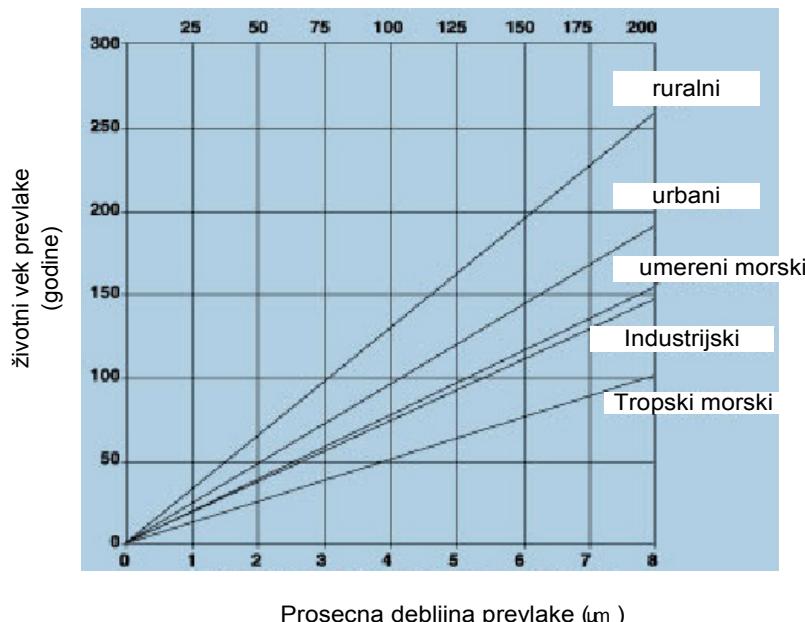
Prevlaka cinka nanešena toplim postupkom je uniformna po celoj površini predmeta i ima dobru otpornost prema koroziji pri zaštiti od korozije proizvoda od gvožđa i čelika. Otpornost prema atmosferskoj koroziji prevlake cinka, zavisi od zaštitnog filma koji se formira na površini cinka. Izložena delovanju atmosfere metalno sjajna prevlaka cinka dobija tamno sivu patinu. Naime, usled oksidacije cinka formira oksidni sloj, potom usled delovanje vlage nastaje cinkhidroksid, a cinkhidroksid potom u reakciji sa ugljendioksidom stvara se cinkkarbonat, a time i stabilan zaštitni sloj [24,25].

U [26] dato je da na debljinu prevlake značajan uticaj ima vreme potapanja. Koncentracija dodatog

aluminijuma je važan faktor koji određuje morfologiju prevlake, jer kontroliše formiranje Fe-Zn intermetalnih faza.

Shibli [27, 28] istražuje formiranje unutrašnjih kompozitnih slojeva u prevlaci cinka, unošenjem ZnO u unutrašnji početni sloj na osnovnom metalu. Sloj ZnO značajno utiče na proces nanošenja prevlake. Znatno se poboljšaju fizička, mehanička kao i zaštitna svojstva prevlaka cinka. Takođe, razmatrao je i uticaj V_2O_5 na galvanska svojstva prevlaka. Značajno za razvoj tehnologije nanošenja prevlake cinka su rezultati ispitivanja uvođenja bismuta u kupatilo sa otopljenim cinkom i njegov uticaj na svojstva i debljinu prevlake [29].

Kako je prikazano na slici 3 dužina trajanja zaštite od korozije ovih prevlaka (bilo svetlo sivih ili tamno sivih) približno je proporcionalna debljini prevlake i stepenu agresivnosti sredine. Važno je istaći da je razarajući agens za prevlaku cinka sumpordioksid, pa se stoga u takvoj atmosferi očekuje najjača korozija prevlake cinka. Stoga se prevlaka cinka za takav oblik zaštite naknadno obraduje, hemijski i organskim premazima. Jedan od mogućih koraka ka pojačanju zaštitne sposobnosti prevlake cinka je pasiviranje fosfatnom prevlakom, često dopunski modifikovana molibdenom. Prevlaka fosfata sa molibdenom znatno pomaže u zaštiti prevlakama cinka u atmosferi kontaminiranoj sa hloridnim jonima [30].



Slika 3 - Zaštitna sposobnost prevlake cinka u zavisnosti od debljine prevlake i klimatskih uslova primene prevlake

Dodatak natrijumsilikata u rastvor za fosfatiranje, kao i tretman prevlake cinka sa natrijum silikatom pre fosfatiranja, značajno utiče na kvalitet zaštite prevlake cinka sa fosfatnom prevlakom. Predtretman utiče tako da se stvara sitnozrna fostatna prevlaka. Otpornost prema koroziji zavisi od vremena fosfatiranja. Fosfata prevlaka značajno ima bolju otpornost prema koroziji uz dodatak natrijumsilikata i ako fosfatiranje traje duže od 5 min. [31]. Značajno povećanje otpornosti prema koroziji prevlake cinka postiže se uvođenjem antimona u kupatilo sa otopljenim cinkom, što je potvrdilo ispitivanje strukture [32,33].

Ispitivanja produkata korozije na prevlakama cinka koje su tretirane slanom maglom ili bile izložene uticaju morske prirodne atmosveri, nisu dale rezultate da bi se uspostavila korelacija između ova dva tretmana prevlaka. Tako je izведен zaključak da ispitivanje u komori sa slanom maglom nije merodavno za ocenjivanje otpornosti prema koroziji ovog tipa prevlaka cinka. Kod ispitivanja sistema modifikovanih fosfatnih prevlaka na prevlaka cinka korišćena je potenciodinamička polarizaciona metoda [34,35].

Zaštićeni čelični limovi prevlakama cinka nanesenim toplim postupkom, ispituju se posebno ako imaju deformacije i zaostale napone. Ispitivanja su potvrdila da ova opterećenja u limovima mogu da se odraze na rezultate ispitivanja prevlaka cinka na otpornost prema koroziji, ali bitno je da li su prevlake sa dobrom adhezijom i dali imaju strukturu na koju se odražavaju mehanički naponi [36,37].

U standardu u kome su dati zahtevi i metode ispitivanja prevlaka cinka koje se nanose toplim pos-

tupkom na proizvode od gvožđa i čelika, nema zahteva za ispitivanje otpornosti prema koroziji, već se kao osnovni zahtev za zaštitu od korozije daje debljina prevlake, odnosno određivanje mase po jedinice površine [38].

4. ZAKLJUČAK

U radu je dat prikaz radova vezanih za razvoj procesa toplog cinkovanja u cilju zaštite gvožđa i čelika u različitim sredinama.

Tehnološki proces toplog cinkovanja razvija se u smeru razvoja postupaka pripreme površine osnovnog metal-a za nanošenje prevlake cinka, kako bi se postiglo dobro prisanjanje i potpuna reakcija između gvožđa i cinka, a uz to bitan je minimalan uticaj na radnu i životnu sredinu.

Većina radova obuhvatila je analizu rada kupatila sa otopljenim cinkom, uticaj različitih parametara na nanošenje i kvalitet prevlake cinka. Dodatak različitih metala (Pb, Al, Ni, Mg, Sb, Sn,Cu,Cd) i oksida metala utiču kako na proces nanošenja, tako i na modifikaciju prevlake cinka sa značajnim poboljšanjem osnovnih i funkcionalnih svojstava.

Kvalitet zaštite prevlakama cinka gvožđa i čelika, značajno se poboljšava i naknadnom obradom gornjeg sloja cinka. Većina radova odnosi se na modifikaciju fosfatne prevlake i njene dopunske zaštite.

Zahvalnost

Ovaj rad je potpomognut od Ministarsva za nauku Republike Srbije, a u okviru projekta "Razvoj tehnologije zaštite voda regeneracijom rastvora i recik-

lažom metala iz pogona vrućeg cinkovanja" program tehnološkog razvoja (MNTP-19026).

LITERATURA

- [1] J.Robinson, The future of zinc coatings, Industrial Galvanizers Corporation Pty Ltd., 2003.
- [2] www.galvanizeit.org.
- [3] www.gunatit.com
- [4] T.J.Langill, B.Dugan, Galvanized Steel Reinforcement in Concrete, Chapter 4- Zinc Materials for Use in Concrete, AGA and ZCA,USA,2004,87-289
- [5] J.Bian,Y. Zhu, X. Liu, G.Wang, Journal of Iron and Steel Research, 13(2006)47-50
- [6] www.galvanizedrebar.com
- [7] www.envi.vitkovice.cz
- [8] W.F. Kladnig, Internatinal Journal of Materials and product technology, 19(2003)550-561
- [9] C.S.Stocks, J.Wood, S.Guy, Resources, Conservation and Recycling, 44 (2005) 153-166
- [10] T.H.Cook, Metal Finishing 101 (2003) 22-35
- [11] P.J.Gellings, Corrosion Science, 14 (1974) 507-509
- [12] P.Bicao, W.Jianhua, S.Xuping, Surface and Coatings Technology 202 (2008)1785-1788
- [13] J.Ben, A.Snuossi, C.Bradai, F.Halouani, Materials Letters 62 (2008) 2150-2152
- [14] M.Safaeirad, M.R.Toroghinejad, F.Ashrafizadeh, Journal of Materials Processing Technology 196 (2008) 205-212
- [15] S.M.A. Shibli, R.Manu, Surface&coating technology 197 (2005),103-108
- [16] S.M.A. Shibli, R.Manu, V.S.Dilimon, Applied Surface Science 252 (2006), 3058-3064
- [17] R.Parisot, S.Forest, A.F.Gouges, A.Pineu, D. Mareuse, Computational materials Science 19 (2000) 189-204
- [18] S.M.A. Shibli, R.Manu, V.S.Dilimon, Applied Surface Science 251 (2005), 179-185
- [19] F.Hanna, N.Nassif, Surface Technology 21(1984) 27-37
- [20] M.H.Hong, H.Saka, Journal of Electron Microscopy 53 (2004), 545-552
- [21] H.Asgari, M.R.Toroghinejad, M.A.Golozar, Current Applied Phisics 9(2009)59-66
- [22] S.J.Makimattila, E.O.Ristolainen, M.Sulonen, Scripta Metallurgica 19 (1985)211-214
- [23] N.Katiforis, G.Papadimitriou, Surface and Coatings Technology 78 (1996) 185-195
- [24] E. Tzimas, G.Papadimitriou, Surface and Coatings Technology 145 (2001)176-185
- [25] H.Asgari, M.R.Toroghinejad, M.A.Golozar, Applied Surface Science 253 (2007) 6769-6777
- [26] Y.De Abreu, A.Da Silva, A.Ruiz, N.Agulo, R.Alanis, Surface and Coatings Technology, 120 (1999) 682-686
- [27] S.M.A. Shibli, R.Manu, Surface and Coatings Technology 201 (2006) 2358-2363
- [28] S.M.A.Shibli, R.Manu, S.Beegum, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 1733-17
- [29] N.Pistofigis, G.Vourlias, S.Konidaris, G. Stergioudis, Materials Letters 61(2007) 994-997
- [30] D.D.N. Singh, R.Ghosh, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 4687-4701
- [31] Y.Xu, B.I.Lin, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17(2007)1248-1253
- [32] S.Chang, J.C.Shin, Corrosion Science 36 (1994) 1425-1436
- [33] P.R.Sere, J.D.Culcasi, C.I. Elsner, Surface and Coatings Technology 122 (1999) 142-149
- [34] E.Almedia, D. Pepeira, O.Figueiredo, Progres in Organic Coatings 17(1989)175-189
- [35] B.L.Lin, J.T.Lu,G.Kong, Corrosion Science 50(2008)962-967
- [36] K.L.L. Lin, C.H.Chue, B.C.Kou, Materials Chemistry and Physics 50(1997)82-87
- [37] JW.Krzywicki, Metal Finishing 104 (2006)28-37
- [38] SRPS ISO 1461: Prevlake cinka koje se nanose toplim postupkom na proizvode od gvožđa i čelika

ABSTRACT

HOT-DIP GALVANIZING ZINC COATING ON IRON AND STEEL, PART 1: CORROSION PROTECTION

The one of most common methods of applying zinc metal to iron and steel for corrosion protection are Hot-Dip Galvanizing process. Development of hot-dip galvanizing realized through development pretreatment, with addition of different alloying elements in minimum 98 % pure molten zinc and post treatment zinc coatings. The hot-dip galvanizing coating is resulting in a metallurgical bond between zinc and steel with a series of distinct iron-zinc alloys.

Key words: Hot-dip galvanizing, zinc coatings, coating modification , corrosion protection.