

Transformacija postojećih alkalnih bezcijanidnih elektrolita za cinkovanje u elektrolite za taloženje prevlake legure cink-gvožđe

Postupci elektrohemijskog taloženja prevlaka legura cinka postaju sve interesantniji, jer su povećani zahtevi za korozivnom otpornošću prevlaka, naročito u automobilskoj industriji. Najrasprostranjenije legure cinka su: cink-gvožđe, cink-nikal i cink-kobalt.

Prevlake cink-gvožđe koje se talože iz alkalnog necijanidnog elektrolita sa sadržajem gvožđa u prevlaci od 0,4-0,8 % pokazuju odličnu korozionu otpornost.

Ključne reči: *prevlake legura, koroziona otpornost, gustina struje, ram, bubanj, sjaj, test u Hulovoj čeliji, oprema.*

Prevlake cinka su nejasprostanjenije prevlake jer je cink jeftin metal, može se taložiti iz različitih elektrolita, ima dobru korozionu otpornost što je razlog da se postupci cinkovanja usavršavaju iz dana u dan. Prevlake cinka se najčešće koriste za zaštitu gvožđa i čelika pošto u galvanskom spregu cink-gvožđe, cink ima ulogu anode i štiti osnovni metal od korozije.

Prevlake cinka se danas talože iz kiselih, alkalnih bezcijanidnih i cijanidnih elektrolita. Pri izboru postupka za cinkovanje mora se voditi računa o više faktora, od kojih su najznačajniji:

- Kvalitet i osobine osnovnog materijala
- Mogućnost predobrade osnovnog materijala
- Opseg primenjene gustine struje
- Pokrivna moć i efekat poravnavanja elektrolita
- Zahtevani sjaj prevlake
- Mogućnost kontrole koncentracije osnovnih komponenti
- Tretman otpadnih voda
- Cena formiranja i kontinualnog održavanja elektrolita

Svaki od navedena tri elektrolita ima svoje prednosti i mane. Prednosti kiselih elektrolita su: odlična pokrivna moć, dobra obrada ugljeničnih čelika sa visokim sadržajem ugljenika, kao i poroznog livenog gvožđa i različitih vrsta termički obrađenih delova.

Osnovna prednost alkalnih bezcijanidnih elektrolita je izuzetno niska cena hemikalija za formiranje i odlična pokrivna moć i dubinski učinak kao i mogućnost naknadnog savijanja i oblikovanja ili pertlovanja obrađenih predmeta.

Uzimajući u obzir ove podatke iskorišćene su najbolje osobine standardnih elektrolita za cinkovanje i dodate optimalne količine gvožđa, nikla ili kobalta u obliku pogodnog kompleksnog jedinjenja, pri čemu su stvoreni uslovi za taloženje legure cinka.

Poslednjih deset godina u cilju poboljšanja antikorozivnih osobina i dobijanja kvalitetnijih tehničkih prevlaka, prevlake cinka se polako dorađuju i zamenjuju prevlakama legura:

- cink – gvožđe
- cink – nikal
- cink – kobalt

Elektrohemijsko taloženje legura omogućava da se dobiju prevlake poboljšanih funkcionalnih osobina, otpornije na koroziju u različitim korozivnim sredinama i sa električnim i magnetnim svojstvima koja se ne mogu dobiti taloženjem čistih metala. Istaložene legure su sa boljim antikorozijskim svojstvima, većom tvrdoćom, većom otpornošću na habanje i dejstvo temperature u odnosu na čiste metale.

Da bi došlo do istovremenog taloženja dva metala mora biti zadovoljen uslov približne jednakosti potencijala taloženja. Potencijali taloženja dva metala mogu se približiti promenom aktivnosti metalnih jona u rastvoru i to uvođenjem kompleks-

Momir Đurović, dipl. ing., "PROTEKTA", Zvečan-ska 4, Beograd

rajućih supstanci, inhibiranjem brzine redukcije plemenitijeg metala uvođenjem odgovarajuće površinski aktivne supstance ili lokalnim smanjenjem koncentracije u prielektrodnom sloju.

Prevlake legura cinka nalaze sve više primenu u automobilske industriji kao efikasna i kvalitetnija zamena prevlake cinka. U spoju sa čelikom prevlake sve tri legure se ponašaju anodno, ali manje aktivno nego prevlaka čistog cinka. U poređenju sa prevlakom cinka hromatni sloj na svakoj od ove tri legure je znatno efikasniji bez obzira što

se često radi o potpuno istim preparatima na bazi Cr^{3+} .

PREVLAKE LEGURE Zn-Fe

Najbolje prevlake legure Zn-Fe se dobijaju iz alkalnih bezcijanidnih elektrolita.

U tabeli 1 je dat prikaz poređenja sastava elektrolita i radnih uslova za dobijanje prevlake cinka iz alkalnog bezcijanidnog elektrolita i dobijanje prevlake legure Zn-Fe iz alkalnog bezcijanidnog elektrolita:

Tabela 1 - Poređenje sastava elektrolita i radnih uslova za dobijanje prevlake cinka i legure Zn-Fe iz alkalnih bezcijanidnih elektrolita

SASTAV ELEKTROLITA I RADNI USLOVI	ALKALNI BEZCIJANIDNI ELEKTROLIT ZA DOBIJANJE PREVLAKE CINKA	ALKALNI BEZCIJANIDNI ELEKTROLIT ZA DOBIJANJE PREVLAKE LEGURE CINK – GVOŽĐE
C(Zn^{2+})	5 – 10 g/l	6 – 10 g/l
C(NaOH)	100 – 130 g/l	100 – 130 g/l
C(gvožđe)	-	80 – 120 mg/
Temperatura:	15 – 35 °C	15 – 30 °C
Katodna gustina struje:	do 6 A/dm ² (ram) do 2 A/dm ² (bubanj)	do 6 A/dm ² (ram) do 2 A/dm ² (bubanj)
Anodna gustina struje:	do 2 A/dm ²	do 4 A/dm ² za čelične anode
Napon:	6 – 12 V (ram)	6 – 12 V (ram)
Koeficijent iskorišćenja:	50 – 90 % (u zavisnosti od sadržaja cinka i gustine struje)	50 – 80 % (u zavisnosti od sadržaja cinka i gustine struje)
Odnos anoda:katoda	1 : 1 ili 2 : 1	1 : 1 ili 2 : 1

Ako uporedimo sastav i radne uslove ova dva elektrolita vidimo da su svi parametri potpuno isti osim što elektrolit za taloženje legure Zn-Fe ima u sebi mali sadržaj gvožđa. Ovako mali sadržaj gvožđa u rastvoru daje mali % Fe u prevlaci, ali znatno utiče na korozionu otpornost dobijene prevlake. Vrlo je bitno da u postojećoj liniji za cinkovanje nema nikakvih tehničkih dorada, samo se vrši prilagođavanje tehničkog postupka površinske zaštite cinkovanja u postupak taloženja prevlake Zn-Fe.

Iz ovakvog elektrolita talože se sjajne prevlake Zn-Fe u širokom opsegu radne gustine struje i na temperaturi do 30 °C. Postupak obezbeđuje odličnu pokrivnu moć sa izvanrednom sposobnošću pokrivanja i dubinskim učinkom. Prevlaka cink – gvožđe je veoma duktilna tako da je ovaj postupak pokazao vrlo dobre rezultate kod delova koji se naknadno izlažu operacijama savijanja, oblikovanja i zavarivanja.

Osnovna prednost legure Zn-Fe je niska cena elektrolita. Prevlaka se odlično pasivizira u plavo

žuto i u crno preparatima bez prisustva Cr^{6+} i srebra pri čemu nastaju ujednačeni pasivizirajući slojevi.

Za pravilan rad elektrolita je bitno da se koncentracije osnovnih komponenti održavaju u propisanom opsegu. Cink se koriguje dodavanjem cinka koji se rastvori u posebnoj kadi pri čemu se upotrebljavaju cink anode 99.99 % u gvozdanim korpama. Najbolji efekat rastvaranja cinka je kada su Zn-anode u direktnom kontaktu sa čelikom (kada su anode od cinka u čeličnim korpama). Rastvor cinka se dodaje u elektrolit korišćenjem filter pumpe.

Korekcija natrijum hidroksida se vrši u slučaju da njena koncentracija padne ispod 100 g/l ili pređe vrednost od 150 g/l

Koncentracija gvožđa u elektrolitu se koriguje dodatkom pogodnog kompleksnog rastvora sa poznatim sadržajem gvožđa. Kako je procenat gvožđa u prevlaci 0.4-0.8 %, na 1 kg cinka aproksimativno će se istaložiti 4 - 8 g gvožđa. Za dobro hromatiranje kao i za dobru korozionu otpornost potrebno je da koncentracija gvožđa u prevlaci bude u opsegu od 0.4 - 0,8 %. Sledeći parametri imaju uticaja na sadržaj gvožđa u prevlaci:

- odnos Fe-Zn u elektrolitu - mora biti 1:100
- povećanje koncentracije gvožđa u elektrolitu dovodi do povećanja gvožđa u prevlaci
- povećanje koncentracije cinka u elektrolitu dovodi do smanjenja gvožđa u prevlaci.
- Svi parametri koji dovode do smanjenja iskorišćenja struje za taloženje cinka dovode do povećanja sadržaja gvožđa u prevlaci, a to su:
 1. smanjenje koncentracije cinka
 2. povećanje sadržaja karbonata (jer se radi u alikalnoj sredini gde se stvaraju karbonati)
 3. previše niska temperatura (ispod 15 °C)
 4. visoka gustina struje
 5. predoziranje dodatka za sjaj
 6. slabo katodno pomeranje

Da bi prevlaka bila sa propisanim sadržajem gvožđa i dobrog sjaja potrebno je elektrolit i osnovne parametre održavati u granicama optimalnih vrednosti.

Potrebne količine dodataka za korekciju kupatila se procenjuju na osnovu proba u Hull ćeliji. Rezultati u Hull ćeliji su uvek strožiji od pravih rezultata u radnoj kadi, jer je jako veliki raspon

gustina struje u ćeliji za razliku od one u radnoj kadi koju smo sami izabrali.

Poželjno je mešanje elektrolita sa magnetnom mešalicom ili vazduhom tokom testa u Hull-ovoj ćeliji.

Jačina struje: 1,5 A
 Vreme: 10 min za proveru sjaja,
 20 min za proveru adhezije

Za elektrolit koji se koristi za rad sa bubnjem dovoljna je jačina struje od 1 A pri kontroli u Hullovoj ćeliji.

Posle aktiviranja u 0.1 vol.% azotnoj kiselini obrađeni komadi se pasiviziraju u crnoj, plavoj ili žutoj pasivizaciji.

Iz napred navedenog vidi se da je sastav elektrolita za taloženje legure cink-gvožđe samo doradjeni alkalni bezcijanidni elektrolit za sjajno cinkovanje. Razlika je samo u tome elektrolit za taloženje legure sadrži 80 - 120 mg/l gvožđa u obliku odgovarajućeg kompleksa. Ovo nam ukazuje da je mogućnost dorade i transformacije postojećih alkalnih bezcijanidnih elektrolita za cinkovanje u elektrolite za taloženje legure cink-gvožđe vrlo jednostavna. Koncentracija gvožđa u leguri je od 0,4 - 0,8 %. ukoliko je sadržaj gvožđa manji od 0,2 % prevlaka se ponaša kao prevlaka čistog cinka. Ako je sadržaj gvožđa veći od 0,8 % nema mogućnosti da se prevlaka hromatizira. Povećana koncentracija gvožđa utiče i na pojavu plihova u prevlaci. Kvalitet prevlake zavisi od radnih uslova kao što su: temperatura, pokretanja komada, gustine struje, održavanja koncentracija Zn; Fe i NaOH. Elektrolit mora biti termostatiran pošto izdvajanje gvožđe dosta zavisi od temperature. Pri nižim temperaturama od 20 °C prevlaka je jako krta i može doći do pucanja prevlake ili njenog ljuštenja od osnove. Pokretanje komada je jako bitno da se na komadima koji se cinkuju, a posebno da se u udubljenjima ne zadržava izdvojeni vodonik i tako izostane taloženje metala. Brzina pokretanja je 2 - 4 m/min.

KONTROLA PREVLAKE LEGURE Zn-Fe

Meri se debljina prevlake i sadržaj Fe u prevlaci. Debljina se najtačnije meri rendgenski, mada može i rastvaranjem prevlake. Ukoliko se sadržaj Fe određuje rastvaranjem prevlake tada se prevlaka taloži na pločici od bakra, a zatim se prevlaka legure Zn-Fe rastvori u HCl a zatim pomoću AAS odredi % Fe i Zn.

Adhezija se proverava zbog vodonične krtosti, odnosno uticaja temperature na taloženje prevlake. Predmet se zagreje na 200 °C oko 30 min. pa se brzo ohladi u vodi (20 °C).

Ne sme doći do odvajanja prevlake od osnove niti do njenog pucanja.

Često se vrši i dehidrogenacija obrađenih komada na temperaturi od 200 – 250 °C nakon taloženja legure. Pošto se zbog dehidrogenacije prevlaka oksidiše mora se pre pasivizacije izvršiti njeno aktiviranje. Aktiviranje se vrši u blagom rastvoru NaOH (pH cca. 12) na temperaturi 30 – 45 °C u trajanju od 3 – 5 min. Kiseli rastvor (0,3 % HNO₃ ili 1 – 2 % HCl) nisu pogodni jer bi mogli, zbog rastvornog Fe u njima, da promene izgled prevlake – izazovu tamnjenje i flekavost. Ovako aktivirani komadi se bez problema pasiviraju. Svi toplotni tretmani na delovima od čelika, na koje se nanose prevlake legura cinka, moraju se izvršiti pre postupka hromatiranja.

PASIVACIJA PREVLAKE LEGURE Zn-Fe

Za pasivaciju prevlake u plavo koristi se PRO ZN-BLAU 3 preparat na bazi trovalentnog hroma.

Za pasivizaciju prevlake u žuto ne može se koristiti standardna žuta pasivacija koja je na bazi šestovalentnog hroma već specijalna pasivacija koja ne sadrži šestovalentni hrom. Ukoliko je sadržaj gvožđa u leguri niži od 0,3- 0,4 % tonovi hromatne prevlake su svetliji. Sa većim % Fe tonovi su smeđi i više iriziraju.

Za pasiviranje u crno preporučuje se preparat koji ne sadrži srebro, mada se dobri rezultati dobijaju i primenom preparata PRO ZN-28 koji je na bazi srebro nitrata. Ukoliko je sadržaj Fe u prevlaci ispod 0,3 % dobija se prevlaka sivomaslinaste boje. Ako je sadržaj Fe od 0,5 – 0,6 % dobija se uniformna crna prevlaka. Ukoliko je sadržaj Fe preko 0,8 % prevlake su smeđe, sive sa tragovima nagrižanja.

Radi upoređivanja podataka vršeno je taloženje prevlake cinka iz alkalnog bezcijanidnog elektro-

lita PRO ZN-460 i taloženje prevlake legure Zn-Fe iz alkalnog bezcijanidnog elektrolita PRO ZNFE-490 navedenog hemijskog sastava. Talozenje je vršeno na istoj vrsti predmeta, uz istu predobradu, u istim uslovima rada, pri čemu su dobije prevlake jednake debljine. Ispitivanje korozione otpornosti prevlake vršeno je u slanoj komori sa 5 %-nom maglom NaCl na čeličnim delovima sa prevlakom cinka i legure Zn-Fe debljine 6,9,12 i 15 μ.

Testirane su prevlake cinka i legure Zn-Fe:

- bez hromatizacije
- sa žutom hromatizacijom PRO ZN-20 za prevlaku cinka
- sa žutom hromatizacijom PRO ZN-FE yellow 31 za prevlaku legure Zn-Fe
- sa žutom hromatizacijom za prevlaku cinka
PRO ZN-20 u koju je dodata akrilna disperzija PRO CA PROTEKTOR
- sa žutom hromatizacijom za prevlaku legure Zn-Fe
PRO ZN-FE yellow 31 u koju je dodata akrilna disperzija PRO CAPROTEKTOR

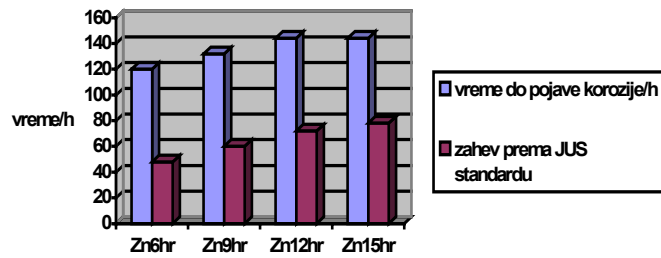
Svi uzorci sa prevlakom cinka su ispunili zahteve standarda JUS C.T7.111 u pogledu korozione postojanosti u 5 % magli NaCl na 35 °C:

- | | |
|----------------|------------------------|
| 1. Zn 6 | više od 24 sata |
| 2. Zn 9 | više od 36 sati |
| 3. Zn12 | više od 48 sati |
| 4. Zn15 | više od 54 sata |

U vlažnim atmosferskim uslovima prevlaka cinka podleže beloj koroziji koja se sastoji od hidratisanog cink-oksida. Da bi se sprečilo ili bar usporilo stvaranje "bele rđe" prevlake cinka se pasiviraju plavom, bezbojnom, maslinastom, crnom a najčešće žutom pasivacijom. Obojeni hromatni filmovi sadrže izvesnu količinu ZnCrO₄ ili ZnCr₂O₇ koji višestruko usporavaju koroziju cinka. Debljina ovih hromatnih slojeva je u opsegu od 800 – 1500 Å (0,08 -0,15 μ)

Testirani uzorci tretirani u rastvoru za žutu pasivaciju PRO ZN-20 ispunili su tražene zahteve JUS standarda u pogledu korozione postojanosti:

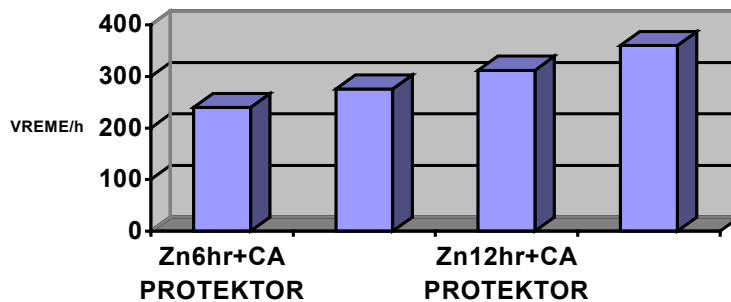
- | | | |
|------------------|----------------|---|
| 1. Zn6hr | zahtev 48 sati | nema tragova korozije ni posle 120 sati u slanoj komori |
| 2. Zn9hr | zahtev 60 sati | nema tragova korozije ni posle 132 sata u slanoj komori |
| 3. Zn12hr | zahtev 72 sata | nema tragova korozije ni posle 144 sata u slanoj komori |
| 4. Zn15hr | zahtev 78 sata | nema tragova korozije ni posle 144 sata u slanoj komori |



Slika 1 - Koroziona postojanost prevlake cinka debljine 6,9,12,15 mikrona sa žutom hromatizacijom

Sledeće ispitivanje se odnosilo na pasivaciju koja je pojačana dodatkom akrilne disperzije PRO CA PROTEKTOR. Kombinovani akrilno-hromatni film na pocinkovanim delovima nekoliko puta povećava korozionu postojanost u odnosu na pasivaciju bez dodatka akrilne disperzije. PRO CA PROTEKTOR se dodaje u žutu pasivaciju u koncentraciji od 4 – 10 % zapreminski. Pri dodatku 10 % PRO CA PROTEKTORA rezultati su sledeći:

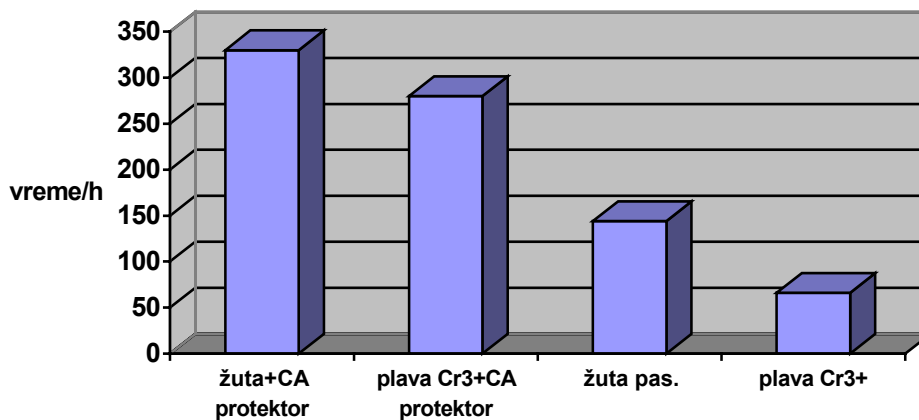
Zn6hr	+ CA PROTEKTOR	korozija se javlja posle 240 sati
Zn9hr	+ CA PROTEKTOR	korozija se javlja posle 276 sati
Zn12hr	+ CA PROTEKTOR	korozija se javlja posle 312 sati
Zn15hr	+ CA PROTEKTOR	korozija se javlja posle 360 sati



Slika 2 - Koroziona postojanost prevlake cinka debljine 6,9,12,15 mikrona sa žutom hromatizacijom i dodatkom akrilne disperzije

Sledeća ispitivanja se odnose na prevlaku legure Zn-Fe debljine 9 μ (Fe//ZnFe(0,5)9//A) pasivirana plavom pasivacijom PRO ZN-BLAU 3 na bazi Cr^{3+} ; žutom pasivacijom

PRO ZN-FE yellow 31 sa i bez dodatka akrilne disperzije PRO CA PROTEKTOR.



Slika 3 - Poređenje korozione postojanosti prevlake legure Zn-Fe debljine 9 μ sa različitim naknadnim obradama

Naredna ispitivanja su vršena naknadnom obradom u silerima:

Alkalni bezcijanidni cink debljine 15 μ

+ plava pasivizacija PRO ZN-BLAU 3

+ SEALER 300 W (bezbojan)

početak korozije posle 600 sati

Alkalni bezcijanidni cink debljine 15 μ

+ žuta pasivizacija PRO ZN-20

+ SEALER 300 W (bezbojan)

početak korozije posle 756 sati

Alkalni bezcijanidni cink debljine 15 μ

+ crna pasivizacija PRO ZN-28

nema korozije ni posle 600 sati

Prevlaka Zn-Fe debljine 15 μ

+ plava pasivizacija PRO ZN-BLAU 3

+ SEALER 300W (bezbojan)

korozija počela posle 670 sati

Prevlaka Zn-Fe debljine 15 μ

+ žuta pasivizacija PRO ZN-FE yellow 31

+ SEALER 300W (bezbojan)

korozija počela posle 850 sati

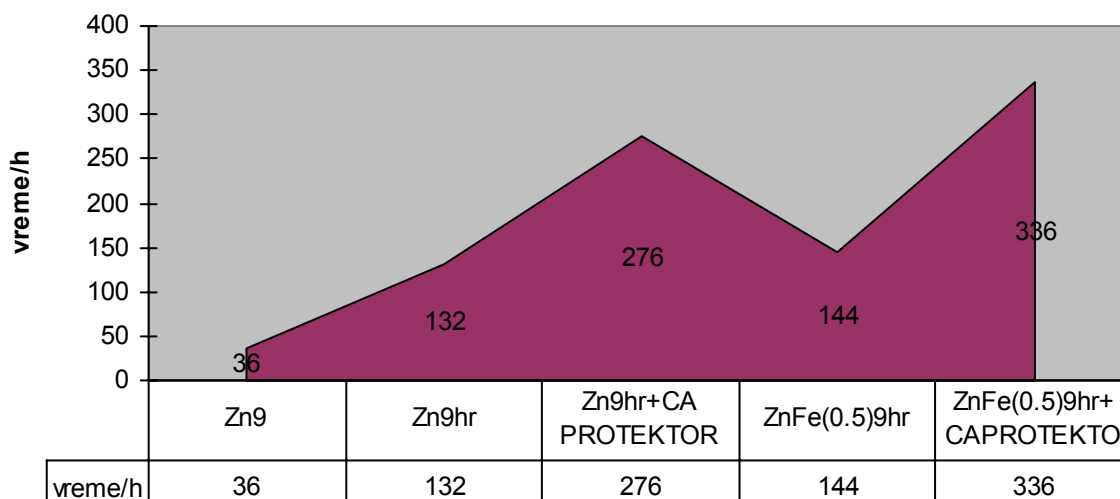
Prevlaka Zn-Fe debljine 15 μ

+ crna pasivizacija PRO ZN-28

+ SEALER 2000W(crni)

korozija počela posle 650 sati

Radi poređenja korozione otpornosti prevlake cinka i prevlake legure cink-gvožđe posmatrani su rezultati prevlaka istih debljina od 9 mikrona sa žutim pasivacijama i dobijeni rezultati prikazani na slici 4.



Slika 4 - Poređenje korozione postojanosti prevlake cinka i legure Zn-Fe debljine 9 μ sa različitim naknadnim obradama

Iz dobijenih rezultata se izvodi zaključak da se koroziona otpornost višestruko povećava ukoliko se umesto čistog cinka taloži prevlaka legure cink-gvožđe i ukoliko se naknadna obrada pasivacije pojača akrilnom disperzijom. Najbitnije je da nema nikakvih zahteva u pogledu rekonstrukcije postojeće linije za galvansku obradu, već se vrši samo dorada u dve kade – u kadi za cinkovanje i u kadi za pasivaciju dodavanjem odgovarajućih preparata. Na taj način se dobija prevlaka znatno boljih tehničkih karakteristika uz minimalne troškove.

LITERATURA

[1] Volker Kunz, *ICP Catalogue 2*, Trebur 1998.

- [2] Volker Kunz, *ICP Catalogue 3*, Trebur 1998.
- [3] Volker Kunz, Kunz Gmbh Fachfirma für die *Galvanotechnik und Oberflächetechnik*, 1999.
- [4] E. V. Proskurkin, V. A. Popovič, A. T. Moroz, *Cinkovanje*, "Metalurgija", Moskva 1988.
- [5] M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov, S. Đorđević, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga", Beograd 1998.
- [6] H. G. Creutz, S. Martin, *Plating and surface finishing*, 1975.
- [7] Volker Kunz, *ZINTEK-TECHSEAL-TRI-COAT* Catalogue, Trebur 2001.

SUMMARY

TRANSFORMATION OF EXISTING ALKALINE NON-CYANIDE ZINC ELECTROLYTES INTO ELECTROLYTES FOR ZINC-IRON PLATING

The zinc alloy plating technologies become more and more interesting caused by the higher requests of a better corrosion protection, especially by the automotive industry. The most common zinc-alloy platings world wide are: zinc-iron, zinc-nickel and zinc-cobalt platings. Alkaline zinc-iron plating has been developed some time later, and do provide a very good corrosion protection if deposit contains mostly between 0,4-0,8 % of iron.

Key words: *alloy plating, corrosion protection, current density, rack, barrel, bright Hull-cell test, equipment*