

## Korozija in zaščita cinkove prevleke

*Pri vskladiščenju in posebno pri transportu pocinkane pločevine pride v dneh visoke relativne vlage v zraku do korozije cinkove prevleke. Ta korozija je večasih tako izrazita, da lahko v sorazmerno kratkem času popolnoma uniči sloj cinka.*

*Cinkova prevleka je podvržena močni koroziji tudi ob morski obali in v močno onesnaženih industrijskih predelih.*

*Da ne bi prevleka med transportom korodirala in da bi njeno življenjsko dobo podaljšali, jo je potrebno zaščititi.*

*Članek obravnava pojave korozije, številne možne zaščite ter rezultate, ki smo jih pri tem dosegli. Na koncu je podano nekaj napotkov, kako izvesti vskladiščenje in transport.*

### Uvod

Glavni namen pocinkanja jeklenih predmetov je zaščita teh pred korozijo, predvsem zaščita proti raznim atmosferskim vplivom in vodi. V dotiku z zgoraj omenjenimi agenti je prevleka lahko pod določenimi pogoji podvržena kemičnim vplivom, ki jo lahko v celoti uničijo.

V tem članku bom obravnaval potek korozije, ukrepe za zaščito ter preiskave korozijske obstojnosti cinkove prevleke.

### KOROZIJA CINKOVE PREVLEKE

Kakor nam je dobro znano, spada čisti cink med barvne kovine in ima dobro kemično odpornost proti atmosferskim vplivom.

S cinkom zaščitimo številne jeklene predmete, predvsem pločevino, cevi, žico itd. Cink nanašamo na različne načine. Najbolj razširjena sta vroči način pocinkanja, kjer se jekleni predmeti prekrijejo s cinkom, oziroma s cinkovo zlitino pri temperaturah od 430—460°C, in elektrolitski način pocinkanja. Prevleka, s katero zaščitimo jeklene predmete, je pod določenimi pogoji podvržena koroziji. Jakost korozije je odvisna od korozivnega sredstva, od sestave prevlek in od temperature, pri kateri korozija poteka; čas trajanja prevleke, ki je izpostavljena določenim korozivskim vplivom, pa je odvisen tudi od njene debeline in homogenosti (poroznosti).

Tu bom obravnaval le atmosfersko korozijo, to je tisto, kjer se vršijo procesi v temperaturnem območju med -30 in +50°C.

Stopnjo korozije merimo na dva načina, in sicer kot izgubo na teži v g/m<sup>2</sup> na enoto časa ter kot zmanjšanje debeline v  $\mu$ , ravno tako na enoto časa. Kot enoto časa lahko vzamemo dan, mesec ali leto odvisno pač od hitrosti korozije. Te vrednosti lahko med seboj primerjamo. Za ugotovitev srednje vrednosti zmanjšane preseka v mikronih je dovolj, da delimo vrednost izgube na teži v g/m<sup>2</sup> s 7,13, t. j. specifično težo cinka.

### Osnove korozije

Na površini cinka, oziroma cinkove prevleke, če je ta izpostavljena vplivu atmosfere, se tvori zaščitni film.

Če je cink izpostavljen vplivu suhe atmosfere, se tvori na njegovi površini le izredno tanek oksidni film, ki ga na plošno ne smatramo za zaščitnega. V zraku se vedno nahaja še določena količina ogljikovega dioksida, zaradi katerega se tvori film bazičnega cinkovega karbonata, ki je kompakten, neporozen, v vodi netopen in zato močno zaščiti kovino. V atmosferi debelina tega filma postopoma narašča. Po Andersonu in Fullerju se ta film tvori na suhem zraku v 100 dneh, v atmosferi s 33 % relativne vlage v 14 dneh, s 75 % relativne vlage pa v 3 dneh. Kakor je iz navedenega razvidno, ima relativna vlaga odločujoč vpliv na tvorbo in debelino karbonatnega filma.

Iz tega sledi, da bo imela cinkova prevleka, na zraku, ki ne vsebuje SO<sub>2</sub>, tudi v visoki relativni vlagi sorazmerno visoko korozivsko odpornost. Vedeti pa moramo, da se posebno pri visoki relativni vlagi in pri močnem nihanju dnevnih temperatur doseže rosišče zraka, pri katerem pride do tvorbe kondenzata na površini cinkove prevleke. Zaradi tega korozivna obstojnost prevleke izredno pade. Kvarni vpliv kondenzata je zmanjšan le na tistih mestih, kjer je dobro prezračevanje in s tem hitro odstranjevanje kondenzata s površine. Tam, kjer je prezračevanje slabo ali ga sploh ni, se zaradi malih količin ogljikovega dioksida v zraku in s tem tudi v kondenzatu ne more tvoriti zaščitni film bazičnega cinkovega karbonata, temveč se celo že obstoječi zaščitni film pretvori v cinkov hidroksid, ki nima več zaščitnega značaja in ki je mnogo bolj porozen od cinkovega oksida.

Posledica te korozije je nastanek modrih in belih madežev, odnosno cinkovega prahu na površini prevleke. Ti madeži, kolikor niso močno poškodovani cinkove prevleke, so le estetskega

značaja in nimajo večjih kvarnih posledic ter se dajo odpraviti, kakor bomo kasneje videli.

S to korozijo se je leta 1962 posebno ukvarjal profesor Schikorr. Preiskoval je produkte korozije (belega prahu), ki so nastali na spodnjih delih strešnih elementov, to je na tistih delih, ki niso bili direktno izpostavljeni atmosferskim padavinam, z namenom, da bi ugotovil njihovo sestavo in potek korozije. Ugotovil je, da reakcija z ogljikovim dioksidom začenja potekati šele tedaj, ko je že nastal kot začetni produkt korozije cinkov oksid. Ta cinkov oksid pa se v prisotnosti kondenzata ali atmosferske vlage pretvori v cinkov hidroksid. Ti dve spojini, cinkov oksid in cinkov hidroksid sta, čeprav malo, vendar le topni v vodi, kar seveda povečuje korozijo v kondenzatu. Raztopost cinkovega karbonata v vodi pa je skoraj enaka ničli. Iz tega sledi po Schikorru, da je karbonat tisti produkt, ki daje pasivizacijo pocinkane površine. Pri vsem tem moramo imeti v vidu, da se zaradi premajhne vsebnosti  $\text{CO}_2$  v zraku in še manjše v vodi veš cinkov oksid ne more pretvoriti v karbonat. Produkt korozije bo torej sestavljen iz bazičnega karbonata in hidroksida, ki odgovarja sestavi  $\text{X Zn CO}_3 \cdot \text{Y Zn(OH)}$ . Katera od teh dveh komponent prevladuje, pa je odvisno od vseh faktorjev, ki na korozijo vplivajo.

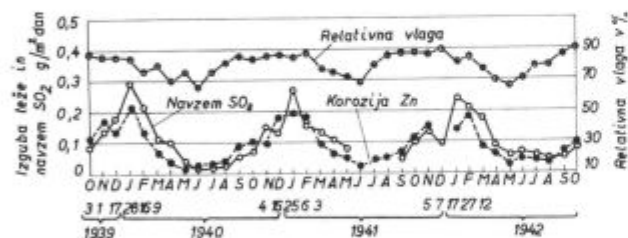
### Atmosferska korozija

Kakor je bilo že rečeno, so pocinkani predmeti izpostavljeni v pretežni večini atmosferski koroziji, katero glede na prisotne reagentne v zraku delimo na korozijo v mestni, podeželski, industrijski in obmorski atmosferi.

Zmanjšanje debeline zaradi atmosferske korozije je zelo različno. Glede na atmosfero naj bi bile te izgube naslednje:

Podeželska atmosfera	— 0.4 — 5.0 um/leto
Mestna atmosfera	— 1.6 — 7.0 um/leto
Obmorska atmosfera	— 0.6 — 15 um/leto
Tropska atmosfera	— 0.2 — 39 um/leto
Industrijska atmosfera	— 3.4 — 41 um/leto

Da je korozija v eni atmosferi večja kot v drugi atmosferi, moramo iskati vzroke v številnih nečistočah, ki se nahajajo v zraku v obliki plinov, vlage itd.



Slika 1

Vrednosti relativne vlage navzema žveplovega dioksida in izgube na teži, odvisno od letnega časa, ločeno po mesecih. Vrednosti žveplovega dioksida so podane v obliki pridobivanja na teži neke komponente, ki absorbira  $\text{SO}_2$ .

V mestni atmosferi je hitrost korozije zelo različna, odvisno pač od stopnje onesnaženosti zraka, od letnega časa, relativne vlage itd. Ta korozija je v zimskih mesecih večja kot poleti, večja je tudi v poznih večernih, nočnih in zgodnjih jutranjih urah dneva zaradi rose, ki povzroča naraščanje relativne vlage v zraku.

Slika 1 prikazuje vpliv letnega časa na korozijo cinka v severni Nemčiji za obdobje 1939—1942.

Korozija je največja ob najvišjem navzemu  $\text{SO}_2$  in najvišji relativni vlagi. Izgube na teži so v zimskem času nekajkrat večje kot v poletnem. Ta pojav močnejše zimske korozije si razlagamo s slabšim prezračevanjem površine pocinkanih predmetov in z raztopnostjo v vodi dela žveplovega dioksida, ki se nahaja v zraku.

Iz vsega zgoraj navedenega je razvidno, da bo korozija v podeželski atmosferi, kjer ni škodljivega  $\text{SO}_2$  v zraku, najmanjša in odvisna pač od količine vlage in stopnje prezračevanja.

Korozija cinkove prevleke je v industrijskih predelih največja. Hitrost korozije v tej atmosferi je tako kot pri mestni atmosferi predvsem odvisna od vsebnosti  $\text{SO}_2$  v zraku in od relativne vlage. Tu moramo omeniti, da so meritve pokazale, da je kljub visoki vsebnosti  $\text{SO}_2$  v zraku potek korozije počasen v tistih krajih, kjer je relativna vlaga v zraku nizka, kar velja predvsem za dežele s suhim podnebjem.

Iz vsega zgoraj navedenega je razvidno, da je žveplov dioksid izredno škodljiva komponenta, ki se nahaja v atmosferah v količinah od 0,01 do 10  $\text{mg/m}^3$  zraka. Razumljivo ga bo najmanj na podeželju, največ pa v mestih in v bližini industrijskih centrov.

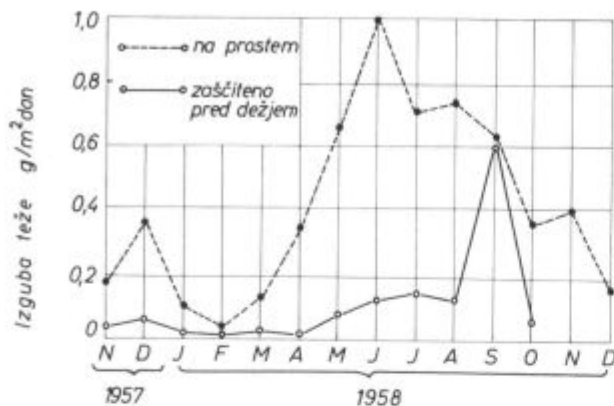
Prah, ki se nahaja v zraku v velikih količinah, predvsem v mestih in industrijskih atmosferah, nima praktično bistvenega vpliva na potek korozije.

Pri industrijski atmosferi moramo omeniti še korozijo zaradi povečane koncentracije škodljivih komponent v bližini raznih kemičnih tovarn, lužilnic itd.

Poznano je, da je cinkova prevleka podvržena koroziji tudi ob morski obali. Ta korozija je posebno intenzivna tedaj, ko je površina direktno izpostavljena vplivu vode ali solnih meglic. Če pa je cinkova prevleka izpostavljena vplivu suhega morskega zraka, ki vsebuje soli, se tvorijo produkti korozije, ki konstantno naraščajo. Po preteku nekega določenega časa (nekaj let) naraščanje debeline teh produktov preneha, ker se je na površini tvoril pasiviziran film, sestavljen iz magnezijevih soli.

Razumljivo, da je potek korozije najbolj intenziven tik ob morski obali, manjši pa, čim bolj se od obale oddaljujemo, zato ker se zmanjša koncentracija klora v zraku. Preiskave so pokazale, da je padec klora pri različnih zemljepisnih širinah in pri različni konfiguraciji terena različen. Kot primer naj navedem, da znaša vsebnost klora v deževnici 500 m od obale med 15—20  $\text{mg/liter}$ , v oddaljenosti 1 km pa že 8—12  $\text{mg/liter}$ .

V diagramu slike 2 je razvidna občutna razlika v koroziji med vzorci, ki so bili na prostem, izpostavljeni direktnemu vplivu atmosfere, in vzorci, ki so bili na pokritem, zaščiteni pred padavinami. Največjo stopnjo korozije so zabeležili od meseca maja do septembra.



Slika 2

Vpliv letnega časa na potek korozije na obalah Indijskega oceana pri mestu Anamalaij v letu 1958

Na podlagi vsega zgoraj navedenega je razvidno, da na atmosfersko korozijo vplivajo predvsem relativna vlaga,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  in v morskih atmosferah še prisotnost Cl-ionov ter soli. Tu moram še pripomniti, da deževnica ali druge tekoče vode niso nevarne in da celo odstranjujejo s površine razne reagente. Stoječa voda pa povzroča močno korozijo tudi če je to deževnica.

### ZAŠČITA CINKOVE PREVLEKE

Za preventivno zaščito pred korozijo je bilo opravljenih že mnogo raziskav. Namen vseh teh pa je bil podaljšati življenjsko dobo cinkove prevleke, predvsem tiste, ki je izpostavljena močnim korozijskim vplivom. Kot zaščitna sredstva poznamo:

- barve
- olje
- kemične prevleke

Skušal bom na kratko opisati posamezna zaščitna sredstva:

#### Barve:

Barve so najstarejša zaščitna sredstva. Poleg osnovnega namena, to je zaščite, jih uporabljamo tudi v dekorativne namene. Zaščitimo cinkovo prevleko, ki jo korozija še ni načela in tako, ki je že močno korodirana. Ne glede na namen, ki ga želimo doseči z barvno prevleko, mora biti en pogoj vedno izpolnjen, to je, da moramo doseči čim boljše oprijemljivost barve na cinkovo osnovo.

Poznano je, da je cinkova prevleka sestavljena iz več plasti. Zgornja plast, ki ima debelino med 8–12  $\mu$ , imenujemo  $\eta$  plast. Ta plast je pri sveže pocinkanih predmetih in pri tistih, kjer površina prevleke še ni oksidirala, izredno gladka in zato zelo neprikladna za barvanje zaradi slabe oprijemljivosti. Da dosežemo boljše oprijemljivost, moramo pustiti prevleko starati, to je oksidirati, da postane hrapava. Pri tem moramo seveda paziti, da ne pride do tvorbe belega prahu. To staranje traja ca. 2–6 mesecev, odvisno pač od vrste atmosfere. Hrapavo površino lahko naredimo tudi z rahlim peskanjem, vendar je ta način obdelave zelo redek.

V kolikor je prevleka izpostavljena le podeželski atmosferi in delovanju deževnice, ni nujno, da površino prevleke prebarvamo. Nujno potrebno je barvanje tistih pocinkanih predmetov, ki so izpostavljeni industrijskim atmosferam, posebno tistih v bližini kemičnih tovarn.

Pri izbiri barv v industrijskih predelih moramo le paziti, ali je prevleka podvržena kislim ali bazičnim reagentom. Posebno nevarna je atmosfera, ki je zasičena s hlapi  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### Olja:

Zaščita cinkove prevleke z različnimi olji ni našla uporabne poti, niti kot zaščita pri vskladiščenju niti pri transportu. Včasih se ti premazi uporabljajo le kot zaščita pri prekomorskem transportu.

#### Kemične zaščite:

Kakor sem že navedel, cinkova prevleka ni dovolj obstojna v kondenzatu vode, v šibkih kislinah, bazah itd. Da bi njeno odpornost proti koroziji povečali, jo v zadnjem času vse bolj pogosto zaščitimo kemično.

Poleg zelo dobre kemične odpornosti imajo te zaščite še to prednost, da jih lahko nanesemo na površino tik po pocinkanju, kar velja posebno za trakove, žico itd.

Poznamo dve vrsti kemične zaščite, in sicer fosfatiranje, to je zaščita površine s potapljanjem ali z brizganjem, ter kromatizacija, kjer se vrši zaščita izključno s potapljanjem v posebno izdelanih raztopinah.

Pred kemično zaščito je potrebna primerna predpriprava površine pocinkanih predmetov, ki sestoji iz razmaščevanja, temeljitega izpiranja in sušenja. Kot razmaščevalna sredstva se uporabljajo trikloretiren, bencin, razni detergenti itd., kot sredstvo za izpiranje pa topla ali mrzla voda ali blaga alkalna raztopina.

Kakor sem že navedel, je kromatizacija kemični postopek zaščite cinkove površine, ki jo dosežemo z namakanjem v raztopinah, ki vsebuje



kromove kisline. Cinkova prevleka, ki jo potopimo v take raztopine, se prevleče s plastjo kromovega hidroksida in bazičnega bikromata.

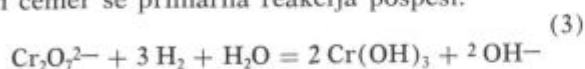
Tvorba zaščitne plasti poteka takole: ko pride cinkova prevleka v dotik s kislom raztopino, pride do reakcije, pri kateri nastanejo cinkovi ioni in vodik po naslednji formuli:



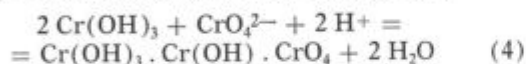
Pri tem se koncentracija vodikovih ionov v stični ploskvi tekočina — prevleka zmanjša. Kot posledica takega osiromašenja na  $\text{H}^+$  ionih začne potekati po formuli 2 reakcija v desno, v smeri kromatizacije, tako da se ponovno začenja tvoriti vodik.



Vodik, ki je nastal po formuli (1) se, kakor je razvidno v spodaj navedeni formuli, depolarizira, pri čemer se primarna reakcija pospeši.



Zaščitna plast na cinkovi prevleki pa nastane, kakor je razvidno, iz naslednje formule (4)



Ta kromatna zaščitna plast  $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4]$  pa je lahko brezbarvna, zelene ali rumene barve, kar dosežemo s primernimi dodatki, s spremembo pH ter delovnih pogojev.

Prisrava ter delo s temi raztopinami je zelo enostavna, tudi investicijski stroški so nizki. S pomočjo kromatizacije lahko zaščitimo vse cinkove prevleke, ne glede na tehnologijo pocinkanja. Samo elektrolitsko nanese prevleke niso najbolj primerne za tako zaščito zaradi izredno tanke debeline Zn plasti.

Naslednja tabela prikazuje stopnjo korozijske obstojnosti čistega cinka ter toplo in elektrolitsko nanese prevleke v odvisnosti od različnih načinov kromatizacije. Kakor je iz tabele I razvidno,

Tabela št. 1

Obdelava	Čas do začetka korozije v urah		
	98,5 % Zn	toplo nanese, prevleka	elektrolit. nanese, prevleka
Neobdelana površina	1	1	1
Brezbarvna kromatizacija	100	70	70
Zelena kromatizacija	500	350	500
Rumena kromatizacija	250	170	300
Rumena kromatizacija izpiranje v NaOH	50	20	50

nam daje najvišjo odpornost proti koroziji prevleka, ki je bila obdelana v raztopini zelene kromatizacije. Preiskave korozije so se vršile v megli, 5 % vodne raztopine NaCl pri temp. 35° C (ASTM B 117-54 T). Navedene vrednosti niso absolutne vrednosti, ker je korozijska obstojnost močno odvisna od debeline varovalne plasti, to je od obdelovalnih pogojev.

Po sleherni kromatizaciji je potrebno površino temeljito izprati in posušiti. Temperatura sušenja ne sme biti višja od 80° C, ker se v nasprotnem slučaju zmanjša korozijska obstojnost kromatizirane prevleke.

**Brezbarvna kromatizacija** — Brezbarvno kromatizacijo imenujemo tudi pasivizacijo. Predmete potapljam v raztopine, ki vsebujejo kromovo, žvepleno in solitno kislino, oziroma v raztopine njihovih soli. pH teh raztopin je pod 1. Temperatura raztopin pri brezbarvni kromatizaciji niha med 15—30° C, čas potapljanja pa ca. 5—20 sek. Višja temperatura raztopine in daljši časi niso priporočljivi zaradi nevarnosti poškodb same prevleke.

Pri potapljanju cinkovih predmetov v prej omenjene kisle raztopine pride do močne reakcije med cinkom in kislino. V 1 minuti se zmanjša debelina cinkove prevleke za ca. 5—6  $\mu$ , kar odgovarja izgubam ca. 35—45 g/m<sup>2</sup>/min. Iz tega sledi, da mora biti čas potapljanja sorazmerno kratek, kar je posebno važno za elektrolitsko pocinkane predmete, ki imajo zelo tanko prevleko. Torej se v času potapljanja raztaplja le cink. Do izoblikovanja zaščitne plasti na cinkovi prevleki pa pride šele tedaj, ko predmete vzamemo iz raztopine. V tem trenutku začenja potekati reakcija med cinkom in raztopino, ki se je obdržala na površini. Pasivizirana plast, ki pri tem nastane, ni debelejša od 0.1—0.3  $\mu$ , ter ima rahlo rumeno barvo zaradi kromovih spojin v zaščitni plasti. Ta rumeni odtenek pa odpravimo z izpiranjem v šibki alkalni raztopini, tako da ostane prevleka prozorna.

Praktično lahko izvedemo to pasivizacijo na katerem koli pocinkanem predmetu. Poraba kemikalij znaša ca. 50 g/m<sup>2</sup>. Zaradi sorazmerno visokih stroškov proizvodnje se ta način pasivizacije ni uveljavil za masovno zaščito pocinkanih predmetov.

**Zelena kromatizacija** — Prevleka, ki jo pri tem postopku dobimo, ima močno zeleno olivno barvo, zato ima poleg korozijske obstojnosti tudi dekorativni pomen.

Raztopine, ki se za to uporabljajo, so podobno sestavljene kot raztopine za brezbarvno zaščito in vsebujejo poleg kromovih kislin, oziroma njihovih mineralnih soli še posebne dodatke organskih kislin, ki dajejo zaščitni prevleki omenjeno barvo. Raztopina je kislja, vrednost pH je približno 3. Iz tega sledi, da bodo pri namakanju izgube na teži prevleke mnogo manjše kot pri brezbarvni kromatizaciji.

Čas potapljanja je zaradi tega lahko daljši in lahko doseže vrednosti nad 90 sek. Izgube na teži cinkove prevleke znašajo ca. 1 g/m<sup>2</sup> na min.

Debelina zaščitne plasti je odvisna od časa potapljanja in od obdelovalnih pogojev. Teža zaščitnega sloja se giblje med 2—7 g/m<sup>2</sup> in je zaradi tega odpornost proti koroziji velika. Temperatura raztopine ne sme presegati vrednosti 30° C, tako kot pri brezbarvni kromatizaciji.

Poraba kemikalij je pri zelenem kromatiziranju nekoliko manjša od porabe pri brezbarvnem kromatiziranju in znaša ca. 25 g/m<sup>2</sup>. Ta poraba pa je previsoka za ceneno zaščito in se zato zeleno kromatizacijo za masovno ne uporablja.

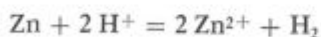
**Rumena kromatizacija** — Raztopine, ki se uporabljajo za rumeno kromatizacijo, imajo približno enako sestavo kot rastopine, ki se uporabljajo za brezbarvno kromatizacijo. Poleg kromove, žveplene in solitrne kisline vsebujejo še solno kislino ali soli teh kislin. Raztopina je sorazmerno kislila, saj znaša vrednost pH med 2—3.5. Zaradi navedenega je čas potapljanja lahko daljši. Izgube na teži pri tem potapljanju znašajo ca. 1 g/m<sup>2</sup> na min. in so približno enake kot pri zelenem in neprimerno manjše kot pri brezbarvni kromatizaciji.

Teža zaščitnega sloja se giblje med 0.3 do 3.5 g/m<sup>2</sup>, odvisno pač od koncentracije raztopine, od pH vrednosti in od časa obdelave. Višje bodo te vrednosti, večja bo debelina plasti. Odvisno od debeline se spreminja tudi barva prevleke od svetle pri tanjši prevleki do rjave barve pri debelejših zaščitnih plasteh. Ta prevleka ima poleg zaščitnega značaja tudi dekorativni pomen. Rumeno prevleko je mogoče narediti brezbarvno z namakanjem v raztopini NaOH.

Poraba kemikalij je pri tem postopku sorazmerno nizka in znaša ca. 7 g/m<sup>2</sup>. Ta poraba pa lahko precej niha, odvisno od debeline zaščitne prevleke, ki jo želimo doseči. Rumena kromatizacija se od vseh najbolj uporablja in to predvsem za zaščito masovnih proizvodov, kot so pocinkani in hladno valjani trakovi itd.

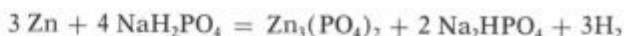
**Fosfatna prevleka.** Tako kot je mogoče fosfatirati čisto površino jeklenih predmetov, je mogoče fosfatirati tudi cinkovo prevleko. Poznamo dva različna postopka fosfatizacije in sicer:

**Fosfatiranje — pasivizacija.** Pri tem postopku se vrši pasivizacija površine cinkove prevleke. V ta namen se uporabljajo kislno alkalno fosfatne raztopine z vrednostjo pH med 3.5—6.0. Zaščita poteka po naslednji enačbi:



Ker so Zn ioni v teh šibkih fosfatnih raztopinah malotopni, se začenja izločevati terciarni Zn fosfat

na metalno površino v obliki prevleke. Končna enačba je naslednja:



Debelina zaščitne fosfatne plasti [ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ] se nahaja med 0.1—0.5  $\mu$ . Nastala prevleka nima visoke korozijske obstojnosti in jo je potrebno zato naknadno obdelati v zelo razredčeni krom fosfatni kislini. To fosfatiranje služi najpogosteje le kot predpriprava za lakiranje, ker nam naredi prevleko hrapavo. Taka prevleka odlično drži lak na njeni površini.

To fosfatiranje se vrši s potapljanjem ali brizganjem pri 40—70° C. Potreben čas potapljanja je sorazmerno dolg (1—4 min.), izgube na teži pa izredno majhne. Nizka je tudi poraba kemikalij ca. 0.5 g/m<sup>2</sup>.

**Fosfatiranje z nastankom prevleke** — Ta postopek fosfatiranja, pri katerem nastane zaščitna plast, se vrši v raztopini, ki v glavnem vsebuje primarni cinkov fosfat in prosto fosforno kislino. pH vrednost raztopine znaša 2.5—3.5. Fosfatna zaščitna plast nastane podobno kot pri fosfatiranju železa. Zn prevleka reagira s prosto fosforno kislino po enačbi



Med luženjem nastopi v neposredni bližini kovinske površine znižanje koncentracije H ionov zaradi česar se premakne reakcija v desno k tvorbi H ionov. Cinkova prevleka reagira s fosforno kislino po enačbi



Cinkov fosfat se izloči v obliki zelo finih trdih kristalov. Za pospešitev nastanka te fosfatne plasti  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  dodamo raztopini oksidante, kot so  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ .

Debelina fosfatne plasti niha med 2—10  $\mu$  in je odvisna od obdelovalnih pogojev in od sestave raztopine. Korozijska obstojnost tako nastale plasti je zelo dobra in najpogosteje služi kot osnova za lakiranje. Fosfatiranje se vrši pri temperaturi 40—70° C. Čas fosfatiranja se giblje med 0.5 do 3 min. Izgube na teži so sorazmerno nizke. Visoka pa je poraba kemikalij, ki znaša 20—30 g/m<sup>2</sup> površine, to je znatno več kot pri pasivizaciji.

Preiskave korozijske obstojnosti fosfatnih prevlek so bile izdelane v megli 5 % vodne raztopine NaCl pri temperaturi 35° C po ASTM normah B 117-54 T. Rezultati so razvidni v tabeli 2.

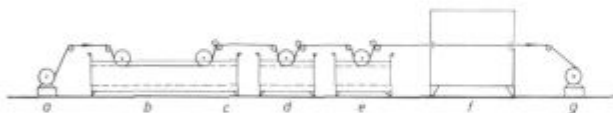
Po končani fosfatizaciji je cinkovo prevleko potrebno izpirati v zelo razredčeni krom-fosfatni raztopini. Če se ta fosfatna prevleka namerava dodatno še lakirati, je potrebno izpiranje v vodi, ki je prosta vseh soli. Soli namreč povzročajo mehurčavost laka. Po vsakem izpiranju je potrebno temeljito sušenje. Sušimo lahko s pihanjem zraka, najpogosteje pa v posebnih sušilnih pečeh.

Obdelava	Čas do začetka korozije v urah		
	98,5 % Zn	toplo nanos. prevleka	elektrolit. nanos. prevleka
brez obdelave	1	1	1
pasivizacija	10	10	10
fosfatiranje z nastankom prevleke	20	50	50

**Naprave za kemično zaščito** — V novejšem času se v vse večji meri uporablja površinska zaščita vroče ali elektrolitsko pocinkane pločevine. Ta zaščita se izvede takoj po končanem pocinkanju.

Proge za površinsko zaščito elektrolitsko pocinkanih trakov se nekoliko razlikujejo od naprav za zaščito toplo pocinkane pločevine. Kakor je iz slike 3 razvidno, je proga za kemično zaščito elektrolitsko pocinkanih trakov zelo enostavna in brez predhodne kopeli za razmaščevanje. Progo sestavljajo

- odvijalec
- kad s sredstvom za zaščito
- valji za ožemanje
- kad z izpiralnim sredstvom
- kad z izpiralnim sredstvom
- komora za sušenje
- navijalec

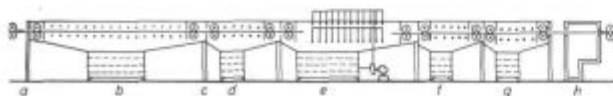


Slika 3

Kontni proga za kemično zaščito elektrolitsko pocinkanih trakov

Proga za površinsko zaščito toplo valjane pločevine je razvidna na sliki 4. Pri tej progi je potrebna predhodna razmastitev površine, ostali deli so:

- vstopna odprtina
- čiščenje
- valji za ožemanje
- izpiranje
- sredstvo za kemično zaščito
- izpiranje
- izpiranje
- sušenje
- izstopna odprtina

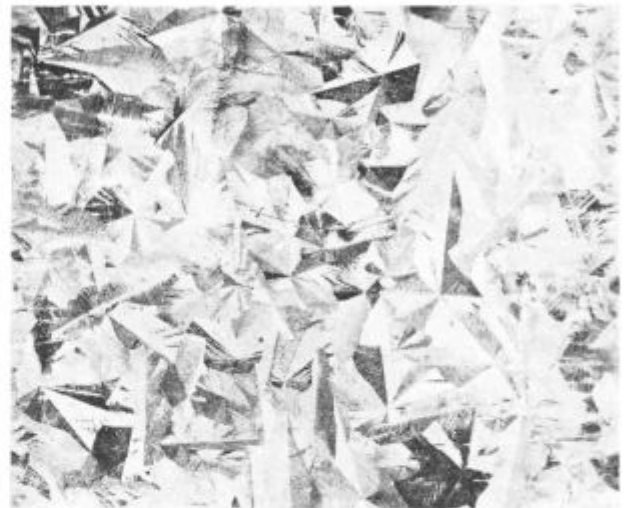


Slika 4

Kontni proga za kemično zaščito toplo pocinkane pločevine

## PREISKAVE KROMATIZACIJE PLOČEVINE

V Železarni Jesenice smo pločevino odpremljali raznim kupcem v zaprtih kamionih in vagonih, vendar brez vsake druge zaščite. Pri pločevini, ki se je nezaščitena transportirala v skladih, smo ugotavljali pogostokrat več ali manj korodirano površino. Do te korozije pa je prišlo le v slučajih, ko smo pločevino transportirali v času, ko je bila v zraku visoka relativna vlaga in velike temperaturne razlike med dnevi in nočmi. Vse zgoraj navedeno jasno govori, da je prišlo med transportom do tvorbe kondenzata vode na površini pocinkane površine in s tem do korozije. Površina je izgubila svoj kovinski sijaj in postala več ali manj mat barve. Nastal je na površini film cinkovega hidro-



Slika 5

Lepa sijajna kovinska prevleka



Slika 6

Prevleka z rahlo pomodreno površino





Slika 7  
Močno korodirana prevleka

ksida, ki je odseval rahlo modro. Ta hidroksid ni v ničemur prizadel korozijsko obstojnost cinkove prevleke, vendar je pločevina dobila s tem lepotno napako. Ta napaka je motila slehernega, ki se z njenim nastankom ni spoznal. Tako je nastal dvom o kvaliteti, oziroma korozijski obstojnosti cinkove prevleke. Nič niso pomagala pojasnila, da je korozijska obstojnost prevleke enaka kot pred pomodritvijo, da je taka površina celo boljša, ker je prikladna za takojšnjo prevleko z barvo ali s katerim koli drugim sredstvom.

Za primerjavo navajam 3 posnetke Zn prevleke; in sicer na sliki 5 je razvidna lepa nekorodirana prevleka, na sliki 6 pomodreno, na sliki 7 pa močno korodirano prevleko z belim prahom.

Zaradi tega problema smo morali napraviti preiskave, kako že nastalo pomodritev in beli prah odpraviti in kako pločevino zaščititi, da ne bi pomodrila, oziroma korodirala med transportom.

#### Odstranjevanje modre površine in belega prahu

Za odstranitev belega prahu poznamo več postopkov. V železarni Jesenice smo poskušali odpraviti to s potapljanjem prizadete površine v koncentrirani raztopini amon-klorida. Po potapljanju, ki je trajalo kratek čas, smo površino temeljito izprali v vodi in posušili. S to operacijo nam je sicer uspelo popolnoma odpraviti ves bel prah, vendar je ostala površina mat, skoraj sive barve. Odprava te sive površine je možna s potapljanjem v kromovi kislini, vendar se s tem problemom nismo ukvarjali. Odprava belega prahu po omenjenem postopku se izplača le, če cinkova prevleka ni preveč korodirana, kajti v obratnem slučaju dobimo po odstranjevanju belega prahu porozno prevleko, ki ni več sposobna zaščititi površino železnih predmetov.

Pomodritev površine pa smo odpravili po krajšem postopku. Vzorce smo ca. 60 sek. namakali v vodni raztopini 150 g/liter kromove kisline in 2 g/liter žveplene kisline, in to pri navadni temperaturi. Površino smo nato močno sprali in posušili. Tako obdelana prevleka je ponovno pridobila svoj lepi kovinski sijaj.

#### Kromatizacija

Od vseh načinov zaščite površine pocinkane pločevine se nam je zdela najbolj prikladna kromatizacija. Najprej smo vršili laboratorijske preiskave. Kot sredstvo za kromatizacijo smo vzeli natrijev bikromat. Raztopino za kromatizacijo smo izdelali v različnih koncentracijah od 1 g do 200 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/1\text{H}_2\text{O}$ . Raztopino smo okisali s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do pH 4–6, to je ( $6-9\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4/1\text{H}_2\text{O}$ ). To okisanje je nujno potrebno, ker se v obratnem slučaju natrijev bikromat pretvori v  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , ki je sicer še rumene barve, vendar nima več zaščitnega značaja. Pocinkane vzorce smo namakali v 5–30 sek. v omenjeni raztopini.

Preiskave zaščite prevleke smo najprej začeli v raztopinah z visoko koncentracijo natrijevega bikromata. Pri tem smo ugotovili, da površina prevleke izredno močno reagira z raztopino, tako da postane v nekaj trenutkih prevleka močno rumene barve. Korozijska obstojnost tako pridobljene zaščite je bila sicer odlična, vendar za naše potrebe nesprejemljiva, ker je dobila površina pocinkane pločevine drug videz. To rumeno površino smo skušali odpraviti z namakanjem še mokre prevleke v alkalni raztopini 40 g NaOH/liter vode. Pri tem nam je sicer uspelo v glavnem odpraviti rumeno barvo, vendar so še ostali rumeni odtlenki. Tudi s povečano vsebnostjo NaOH v vodi nismo prišli do zaželenega uspeha.

Te raziskave v vodni raztopini z visoko koncentracijo natrijevega bikromata smo opustili, ker smo želeli kljub zaščiti imeti, oziroma obdržati kovinsko sijajno površino.

Preiskave so nam pokazale, da se gostota rumene barvne prevleke vedno bolj zmanjšuje, čim bolj znižamo koncentracijo natrijevega bikromata v raztopini. Pri raztopini 10 g natrijevega bikromata je bila nastala prevleka komaj še vidna, in se je pri preiskavi odpornosti proti kondenzatu vode dobro obnesla.

Najugodnejše rezultate smo dosegli pri okisani raztopini 3–5 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /liter vode. Površina prevleke je obdržala kovinsko sijajno barvo tudi po daljšem potapljanju. Po končani pasivizaciji smo pločevino temeljito izprali in posušili. Na neizprani površini smo ugotovili, da ostanejo na mestih posušenih kapljic rumeno oranžni madeži.

Enake preiskave, ki smo jih zgoraj opisali, smo izdelali tudi v industrijskem merilu in dosegli enake rezultate. Pločevino smo zaradi tehnoloških zahtev morali držati v kisli raztopini 3–5 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/1$  vode celo 20 min. Nato smo jo izprali v vodi in posušili v tunelski sušilni peči. Pločevina je imela pri izstopu peči ca. 70° C. Videz tako obdelane pločevine je bil normalen, brez madežev natrijevega bikromata.

Na kromatiziranih vzorcih smo preizkusili njihovo korozijsko obstojnost proti vodnemu kondenzatu. Preiskave smo izvršili na naslednji način: Vzorce pločevine smo položili nad vodo, ki je bila segreta nad 40° C. Hlapi, ki so se pri tem tvorili, so se kondenzirali na površini pločevine. Po pre-

teku ene minute smo vzorce odstranili in vodni kondenzat posušili na mirujočem zraku. Postopek smo ponovili tolikokrat, dokler se niso na površini pokazali prvi znaki korozije. Vse preiskave smo vršili v paralelkah. Da bi bili rezultati čimbolj verodostojni, smo izpostavili koroziji kondenzata istočasno vzorce z kromatizirano površino in vzorce, ki niso bili kromatizirani.

Pri teh preiskavah smo ugotovili, da je cinkova prevleka, ki ni bila kromatizirana, pokazala prve znake korozije že po prvem orosenju. Pri vzorcih, katerih površina je bila kromatizirana, pa smo ugotovili močno povečano korozijsko obstojnost. Ta je naraščala s koncentracijo natrijevega bikromata v vodni raztopini. Pri namakanju v raztopini 3—5 g natrijevega bikromata smo ugotovili, da je odpornost prevleke 3—4× večja od prevleke, ki ni bila kromatizirana. Slika 8 nam prikazuje 2 vzorca pocinkane pločevine, ki sta bila podvržena 4-kratnemu rosenju. Svetla mesta so korodirana. Spodnji vzorec je bil kromatiziran, zgornji ne.



Slika 8

Korozija na kromatizirani in nekromatizirani prevleki

Iz navedenih rezultatov je razvidno, da kromatizacija v zgoraj navedeni raztopini popolnoma zadostuje za zaščito pločevine med transportom tudi pri najbolj neugodnih vremenskih pogojih.

### Korozija različnih Zn prevlek

Poznano je dejstvo, da na korozijsko obstojnost cinkove prevleke močno vplivajo nečistoče v obliki elementov, ki jih te prevleke vsebujejo. To so v prvi vrsti svinec, kositer, kadmij itd. Cinkova prevleka pa pogostokrat vsebuje večjo količino teh elementov. Prav zaradi tega dejstva smo želeli ugotoviti, kako ti elementi, vzeti v celoti, vplivajo na korozijsko obstojnost. Pristopili smo zato k preiskavam obstojnosti v kondenzatu vode za kvalitete prevlek z 98.5 % Zn, 99.0 % Zn in 99.5 % Zn in 99.7 % Zn. Vpliva drugih faktorjev nismo zasledovali. Vse štiri prevleke smo izdelali na vroč način s potapljanjem. Vsi ostali pogoji, kot so temperatura, kopeli, hitrost izvlačenja itd. so bili za vse štiri kvalitete enaki.

Preiskave korozijske obstojnosti v kondenzatu smo izvedli pod popolnoma enakimi pogoji kot že prej opisane preiskave za kromatizirano prevleko pločevine.

Rezultati, ki smo jih pri tem dosegli, so pokazali, da obstaja občutna razlika v korozijski obstojnosti med posameznimi kvalitetami. Razlika je bila najbolj izrazita med kvaliteto prevleke 98.5 % in 99.7 % Zn. Korozijska obstojnost je naraščala z naraščajočo čistočo cinka. Kvaliteta 98.5 % Zn je že po enkratnem orosenju pokazala prve znake korozije, kvaliteta 99.7 % Zn pa po drugem orosenju.

### TRANSPORT IN VSKLADIŠČENJE

Pri transportu in vskladiščenju nam pocinkani predmeti ne smejo korodirati niti zaradi vlage niti zaradi drugih korodirajočih plinov. Tam, kjer se ne izvajajo zaščite, ki je opisana v članku, je potrebno pri odpremi upoštevati naslednje:

#### Vskladiščenje

1. Pocinkani predmeti se morajo vskladiščiti v suhih in dobro prezračenih prostorih.
2. Pocinkani predmeti se morajo skladiščiti daleč od lužilnice in pocinkovalnice, ker so ti obrati močno nasičeni s kislinskimi hlapi.
3. V sklade je treba vskladiščiti le popolnoma hladno pocinkane predmete.
4. Prepovedano je skladiščenje pocinkanih predmetov, na katerih površinah se nahajajo še ostanki fluxa (nepocinkana mesta). Ta flux je močno hidroskopski in izredno pospešuje korozijo.
5. V slučaju, da je cinkova prevleka mokra, jo moramo pred skladiščenjem temeljito posušiti.

#### Transport

Pri transportu je priporočljivo upoštevati naslednje:

1. Pocinkane predmete, posebno pločevine ne smemo odpremljati v deževnih dneh, čeprav so zaščiteni pred vodo.
2. Pocinkane predmete, posebno sklade pločevine je dobro odpremiti le, če je relativna vlaga manjša od 60 %.
3. V kolikor se odprema mora izvršiti v slabem, neodgovarjajočem vremenu, se mora material zaščititi z embalažo.
4. Prevoz pocinkanih predmetov se mora vršiti vedno v zaprtih kamionih ali vagonih.

#### Literatura

- R. Souské: La Galvanisation a chaud. Izdaja Dunod 1963 — Paris
- H. Hansen: Bänder-Bleche-Rohre 1962, zv. 6, str. 269
- Hot Dip Galvanizing — Izdaja Pergamon Press — junij 1967, London
- E. Varady — La Metallurgia Italiana 1968 — zv. 6, str. 557
- G. Schikorr — Werkstoffe und Korrosion — 1964, zv. 7, stran 537



## ZUSAMMENFASSUNG

Mit Zink und dessen Legierungen werden die unzähligen Artikel aus Stahl überzogen um sie vor der Korrosion zu schützen. Dabei ist es aber notwendig zu wissen, dass der Zinküberzug unter gewissen Umständen mehr oder weniger starker Korrosion vor allem der atmosphärischen Korrosion unterworfen ist. Diese Korrosion ist besonders stark in der Industrielatmosphäre am Meer und in der Atmosphäre mit einer hohen relativen Feuchtigkeit.

Im Artikel werden neben der theoretischen Beschreibung der Korrosionsentstehung, der Korrosionsbestimmung in verschiedenen Atmosphären u. s. w. auch die Art der Beschützung des Zinküberzuges die laboratorischen Versuchsergebnisse mit der Chromatierung, und die Art der Abscheidung der Korrosionsprodukte behandelt.

Es sind zum Schluss auch noch einige Hinweise für die Beschützung der verzinkten Artikel beim Lagern und Transport angegeben.

## SUMMARY

Zinc and its alloys are used for coating various steel products with intention to protect them against corrosion. But it must be stressed that also zinc coating is liable to stronger or weaker corrosion under certain conditions, especially to atmospheric corrosion. This corrosion is especially strong in industrial atmospheres, at the seaside, and in the atmospheres with high relative air humidity.

The paper describes the theoretical origin of corrosion, the determination of the corrosion resistance in various atmospheres, the methods to protect zinc coatings, the results obtained by chromatography in the laboratory scale, and the ways of removing the product of corrosion.

At the end short instructions are given how to protect zinc coated products when stored or transported.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С цинком и его сплавами покрывают большое количество изделий из стали чтобы предохранить их от коррозии. Но надо принять во внимание, что налёт цинка сам по себе при определенных условиях, более или менее, подвергается сильной коррозии, особенно атмосферной. Эта коррозия выражена в первой очереди в индустриальных центрах, на побережье моря и в атмосфере с относительно высоким содержанием влаги в воздухе.

Кроме осмотра и описания теоретической стороны образования коррозии, определения инклинации к коррозии, рассмотрены способы предохранения налётов из цинка, результаты полученные хромированием в лабораторном масштабе и, наконец, устранение продуктов коррозии. В конце статьи кратко приведены несколько сведений каким образом предохранить оцинкованные предметы во время транспорта и при укладывании.