

Kovinska prevleka s cinkom

V Železarni Jesenice se je pojavila kvalitetna problematika pocinkane pločevine.

Izdelali smo preiskave vpliva temperature taline, časa zadrževanja v talini in hitrosti izvlačenja, kakor tudi vplive posameznih elementov v jeklu in v talini na pocinkanje.

Rezultati, ki smo jih dosegli, so zadovoljivi predvsem glede znižanja teže in izboljšanja kvalitete prevleke. Zaključki so podani na podlagi doseženih rezultatov.

UVOD

Da bi zaščitili razne jeklene predmete, med katere spadajo pločevina, trakovi itd., od atmosferske korozije, jih prekrijemo s številnimi kovinskimi ali nekovinskimi prevlekami. Ena od najstarejših in do danes najbolj razširjenih je prevleka s cinkom oziroma s cinkovo zlitino. Preko 2/3 svetovne proizvodnje cinka se porabi v te namene. Cinkova prevleka je odporna proti koroziji tudi v močno onesnaženih industrijskih atmosferah.

Cinkova prevleka se odlikuje po visoki kemični odpornosti, zato ker ima cink negativnejši potencial od železa. Zaščita preneha šele tedaj, ko se izrabi skoraj celotna prevleka ali tedaj, ko se njena površina močno poškoduje. Razumljivo, da je trajanje tega zaščitnega delovanja odvisno od časa, od korozivnih sredstev ter od debeline prevleke. S tanjšo prevleko zaščitimo predmete, ki so izpostavljeni blagi koroziji — suhi in čisti zrak, z debelejšo pa predmete, ki so izpostavljeni močnejši koroziji — industrijski ali morski zrak. Cink na vlažnem zraku, kakor tudi v vodi, reagira z ogljikovo kislino in s kisikom ter tvori soli. Prav tako reagira s CO_2 , SO_2 , H_2S ter z bazami.

Poznamo tri različne načine nanašanja cinka na površino jeklenih predmetov.

1. Metalizacija
2. Elektrolitsko pocinkanje
3. Toplo pocinkanje

Metalizacija

Pod pojmom metalizacija razumemo proces nanašanja kovinskih prevlek na površino drugih predmetov, v našem primeru cinka na jeklo. To nanašanje se vrši z razprševanjem raztopljenega cinka na površino, ki mora biti predhodno dobro očiščena. Cinkova žica se raztaplja s pomočjo acetilena ali električnega toka.

Ves proces sloni na principu lepljenja kovinskih delcev na površini predmetov. Na uspešno metalizacijo vplivajo: temperatura, stanje površine ter hitrost udarjanja delcev cinka na površino, kakor tudi velikost razpršenih delcev.

Debelina oziroma količina nanešene prevleke je lahko različna in je odvisna od nameravane zaščite. Cink nanašamo s pomočjo metalizatorjev.

Z metalizacijo se pločevina in trakovi ne pocinkajo.

Elektrolitsko pocinkanje

Tehnologija elektrolitskega pocinkanja je še v razvoju. Elektrolitsko se pocinkajo izključno trakovi. Poznani so trije različni elektroliti.

Prevleka pri elektrolitskem pocinkanju se odlikuje po kemični čistoči, kemični odpornosti in zelo dobrem oprijemanju cinka na osnovno površino jekla. Prevleka, ki jo dobimo na elektrolitski način, posebno po kislem postopku, ima zelo svetlo površino in je zelo plastična, tako, da je mogoče pocinkane trakove hladno deformirati.

Poraba cinka na enoto površine je neprimerno manjša kot pri toplem pocinkanju, debelina pa je enakomernejša. Ker je trajanje zaščite pred korozijo odvisno od debeline prevleke, se ta lahko izdeluje v različnih debelinah.

Toplo pocinkanje

Topli način pocinkanja je zelo star. Prvi začetki segajo tja do leta 1741, ko so v Franciji prvič poskušali zaščititi jeklene predmete pred korozijo. Po skromnih začetkih se je tehnologija počasi razvijala in s tem proizvodnja naraščala. V začetku se je pocinkanje uporabljalo le za zaščito pločevine, kasneje pa za cevi, žico itd. Prva proga za toplo kontinuirano pocinkanje trakov je bila zgrajena šele leta 1936. Razvoj pocinkanja trakov je bil v predvojnih letih zelo počasen. Hitro ekspanzijo smo doživeli šele po letu 1950.

Od vseh naprav za kontinuirano pocinkanje jih danes cca 60 % obratuje po Sendzimir postopku, cca 20 % po postopku, ki so zelo podobni Sendzimirju, cca 15 % po Cook-Nortemann-u in cca 5 % po drugih postopkih.

V tem članku bom obravnaval le postopek pocinkanja toplo valjane pločevine. Ta postopek je še močno razširjen in v Jugoslaviji edini v uporabi.

Z namenom, da bi izboljšali kvaliteto pocinkanja pločevine, smo v Železarni Jesenice izdelali številne preiskave, katerih rezultate bom podal v nadaljevanju članka.

POCINKANJE PLOČEVINE

PREDPRIPRAVA POVRŠINE

Kot vložek za pocinkanje se uporablja običajno pločevina formata 1000×2000 mm. Ta pločevina je glede na tehnološki postopek predelave prekrita s produkti oksidacije.

Eden od osnovnih pogojev za uspešno pocinkanje je ta, da mora biti površina prosta oksidov, rje in drugih nečistoč. V ta namen je potrebno pred samim pocinkanjem izvesti naslednje obdelave površine:

- razmaščevanje
- izpiranje
- luženje — izpiranje
- fluksanje — sušenje

Ad a) Razmaščevanje

Razmaščevanje je izredno pomembno. Obvezno ga moramo izvajati tam, kjer uporabljamo kot vložek pločevino z mastno površino. Predvsem pride to v poštev pri pločevini, ki jo izrezujemo iz hladno valjanih trakov. Ta postopek pa praviloma opuščamo pri pločevini, ki se izdeluje po starem vročem postopku in posebno tam, kjer se pločevina pred luženjem toplotno obdela v oksidativni atmosferi.

Slabo razmaščevanje povzroča težave pri luženju, ker prepreči delovanje kisline. Slabo razmaščena površina nam neizogibno povzroča nepocinkana mesta na površini pločevine.

Pločevino lahko razmastimo na razne načine, in sicer: elektrolitsko, v topilih, v vročem apnenem mleku, s segrevanjem v oksidativnih atmosferah nad 550°C , v kislinah ki imajo oksidativni značaj itd. Zveplena in solna kislina nista za to prikladni. Razmastitev v apnenem mleku je zelo star postopek, danes v glavnem opuščen. Tam, kjer se razmaščevanje izvede v topilih ali v detergentih, se zaradi hitrejšega in efikasnejšega čiščenja opravi to s pomočjo vibratorjev.

Ad b) Izpiranje

Izpiramo z vročo ali hladno vodo. Z izpiranjem odstranimo s površine snovi, ki so se oprijele površine pri izvlačenju iz razmaščevalnega sredstva.

Ad c) Luženje

Luženje je postopek odstranjevanja produktov oksidacije železa, ki prekrivajo površino pločevine. Lužimo običajno v raztopinah HCl in H_2SO_4 .

V oksidni plasti zasledimo tri vrste oksidov, in sicer FeO, ki se drži površine železa, Fe_3O_4 in Fe_2O_3 , ki se nahaja na zunanji površini oksidnega sloja. Debelina in sestava teh oksidnih plasti je odvisna od temperature valjanja, žarjenja in od atmosfere, pri kateri se vrši predelava ali obdelava.

Poznano je, da se FeO najlaže, Fe_2O_3 pa najteže raztaplja v kislinah. Ker je FeO najbolj topen, moramo že pri žarjenju in valjanju gledati na to, da so pogoji taki, da se tvori čim več FeO. To ugodno vpliva na ekonomičnost luženja in na kvaliteto lužene površine.

Drugih oksidov pri nizkoogljičnih jeklih ne zasledimo. Čas luženja je odvisen od debeline oksidnega sloja, od temperature in od jakosti lužine. Vsako preluženje ima kvarne posledice za poznejše pocinkanje. Za luženje se običajno uporablja trgovsko razredčena vodna raztopina HCl jakosti od 4–16 % ali 5–20 % H_2SO_4 kislina. Pogostokrat uporabljamo kombinacijo obeh kislin s tem, da zadnje luženje opravljamo v solni kislini. Obe kislini imata svoje dobre in slabe lastnosti, vendar je za kvalitetnejše pocinkanje le priporočljivo luženje tudi v HCl.

Po vsakem luženju je potrebno temeljito izpiranje.

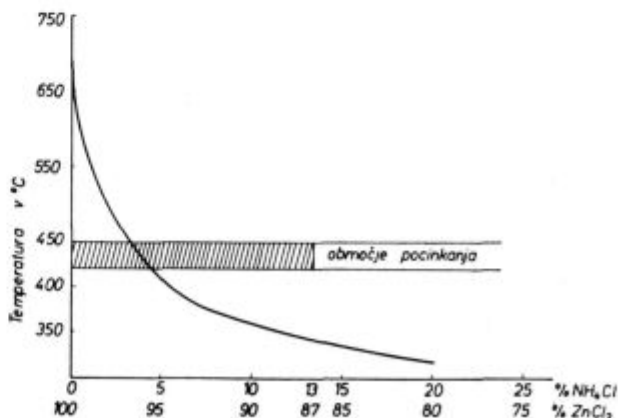
Ad d) Fluksanje

Fluksanje lahko opravljamo na različne načine, odvisno pač od tehnologije pocinkanja. Poznamo dva načina, in sicer mokro in suho pocinkanje. Pri suhem postopku moramo izprano površino pred pocinkanjem prevleči s fluksom, da preprečimo oksidacijo površine. Fluks služi istočasno tudi kot spajkalo.

Pred pocinkanjem je potrebno s fluksom premazano površino temeljito posušiti. To delamo v posebnih pečeh. Obenem s sušenjem se pločevina predgreje, kar nedvomno ugodno vpliva na hitrost pocinkanja ter na kvaliteto prevleke.

Fluks mora imeti nizko viskoznost, nizko temperaturo izparevanja in sposobnost hitrega odstranjevanja s površine pri potapljanju v Zn talino (glej slika 1).

V kolikor ima fluks previsoko viskoznost, mu moramo primešati sredstvo, ki povečuje omočenje površine. Pri suhem postopku se pogostokrat uporablja mešanica cinkovega klorida in amonklorida. NH_4Cl namreč znižuje viskoznost in temperaturo izparevanja.



Slika 1
Krivulja izparevanja mešanice NH_4Cl in ZnCl_2

Uporaba mešanice bogatejše od 10 % NH_4Cl ni priporočljiva tam, kjer cinkova talina vsebuje aluminij. Pri pocinkanju se namreč tvori aluminijev klorid, ki izhaja iz kopeli v obliki belih par in tako zmanjšuje vsebnost aluminija v talini.

Fluks mora biti vedno čist. Kolikor narašča kislost zaradi slabega izpiranja (prisotnost H_2SO_4) obstoja nevarnost za nastajanje železovih soli, ki kvarno vplivajo na pocinkanje. Da se tej nevarnosti izognemo, je priporočljivo dajati v fluks nekaj koščkov cinka.

Pri mokrem pocinkanju fluks plava na talini tako, da odpade sušenje površine. Fluks ima pri tem postopku to nalogo, da prevleče površino potapljaajoče pločevine in da s tem odstrani morebitni oksidni film s površine, da odstrani vodo in da prepreči brizganje taline. Obenem služi tudi kot spajkalo. Kot fluks se običajno uporablja salmijak (tehnični NH_4Cl), kateremu dodamo nekaj glicerina.

KADI ZA POCINKANJE IN STRANSKI PRODUKTI

Površina s fluksom prekritih predmetov ali stene kadi se ob dotiku s cinkovo talino prekrijejo s slojem cinka oziroma spojine Zn-Fe. Pocinkanje se vrši pri temperaturi 430–450° C. Praksa je namreč pokazala, da so višje temperature izredno škodljive zaradi močnega razjedanja sten kadi in zaradi intenzivne tvorbe trdega cinka in cinkovega pepela. Procesi raztapljanja potekajo mnogo bolj intenzivno, če vsebuje jeklo večje količine Si.

Pri izdelavi moramo skrbeti, da so kadi pravilno dimenzionirane, da ne bi bila talina podvržena nihanju temperature. Zelo važen je pri tem način ogrevanja ter razmerje med količino cinka

in urno proizvodnjo. Pri 30 t talini naj količina pocinkanih predmetov ne bi bila večja od 10–15 t v 8 urah. Ogrevanje pa mora biti tako, da ne pride v nobenem slučaju do lokalnega pregretja sten. Poznano nam je, da se stene kadi prekrijejo s slojem trdega cinka, ki ščiti železo pred nadaljnjim raztapljanjem. Pri temp. nad 450° C pa se začenja sloj trdega cinka raztapljati in zato ne ščiti več.

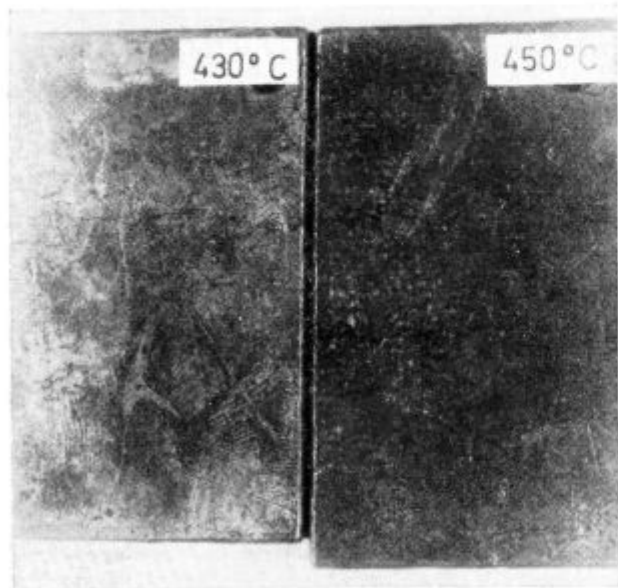
Sliki 2 a in 2 b nam prikazujeta nekaj vzorcev Armco jekla, ki smo jih izpostavili za dobo 1 meseca različnim temperaturam, in to v talini, ki jo uporabljamo v Železarni Jesenice. Na sliki 3 se prav lepo vidi vpliv temperature na intenzivnost raztapljanja železa.

Raztapljanje je do cca 450° C počasno, nato rapidno narašča. Vzorce dimenzije 100 × 60 × 5 mm smo pred potapljanjem površinsko očistili do kovinskega sijaja.

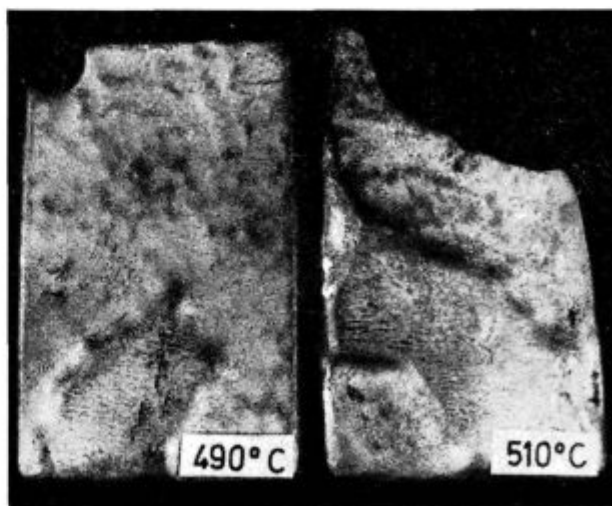
Slika 4 a in 4 b prikazujeta poškodovane stene kadi, kjer je prišlo zaradi lokalnega pregretja do močnega raztapljanja Fe in do preboja sten.

Istčasno smo preiskovali vpliv C (od 0.05 do 0.1 %), Cu (od 0.1–0.4 %), Al (od 0.03–0.1 %), Si (od 0.02–0.40 %) ter vplive toplotne obdelave (strukture) na raztapljanje železa. Ugotovili smo, da je z naraščanjem vsebnosti navedenih elementov naraščala topnost Fe, vendar je bilo to raztapljanje tako majhno, da smo ga zanemarili razen seveda pri jeklih, ki so vsebovala večje količine Si. Vpliva toplotnih obdelav na topnost Fe nismo mogli zaslediti. V zvezi s tem bi poudaril, da so odveč bojzani, da je zvar najboljše del kadi. Pri varjenju moramo paziti le na to, da izbiramo le elektrode, ki so po sestavi čim bolj podobne sestavi kadi ter da odstranimo toplotne napetosti, ki nastanejo pri varjenju. Razumljivo, zvar mora biti brez večjih nečistoč, mehurčkov ter razpok.

Talino lahko ogrevamo na različne načine. Najbolj primerno zaradi dobre regulacije je električno ogrevanje. Pri ogrevanju s plinom, mazutom itd. pa obstoja velika nevarnost višjih temperatur ob

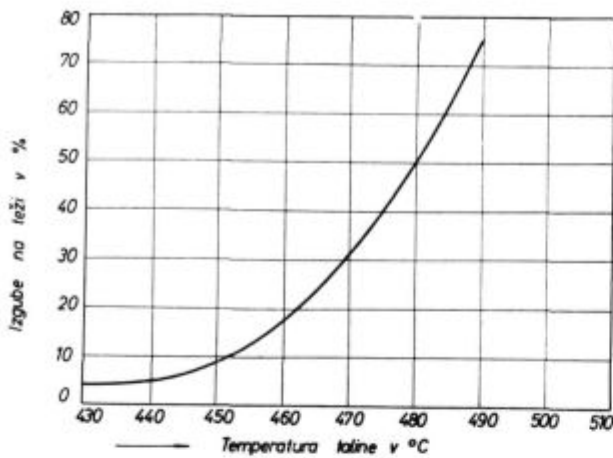


2 a



2 b

Slika 2a–b Raztapljanje vzorcev v temperaturnem območju 430–510° C



Slika 3

Raztapljanje Fe v odvisnosti od temperature. Čas zadržanja v talini 1 mesec

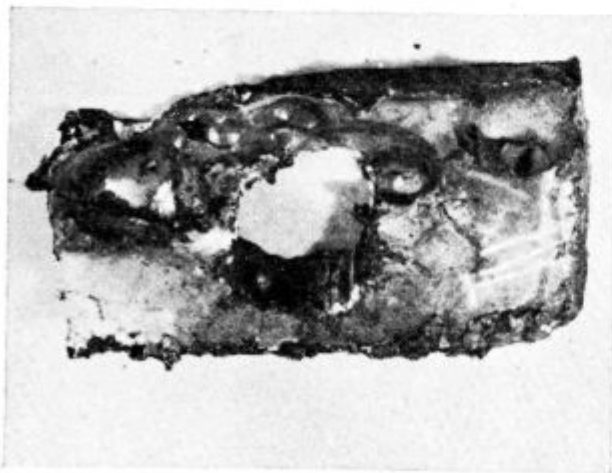
gorilcih ter s tem večja nevarnost pregrevanja oziroma hitrejšega raztapljanja sten kadi. Ogrevanje s plamenom zahteva posebno razporeditev kurilnih kanalov.

Za izdelavo kadi za cinkovo talino priporočamo pločevino s čim manjšo vsebnostjo elementov. Najbolj primerna sta Armco železo in Č 1060.

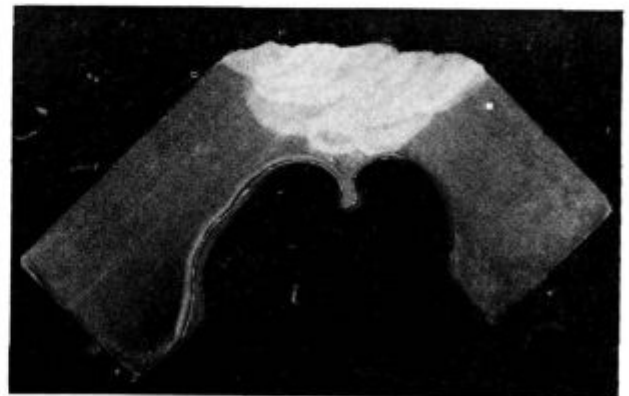
Trdi cink

Pri pocinkanju se tvori trdi cink, to je spojina cinka z železom, ki jo označujemo s FeZn_3 (22 % Fe) in FeZn_7 (11 % Fe). Trdi cink je nezogibni produkt pri pocinkanju. Na njegov nastanek vplivajo: temperatura pocinkanja, vsebnost Si, površina pocinkane pločevine ter slabo luženje oziroma slabo izpiranje.

Trdi cink ima nekoliko večjo specifično težo od cinkove taline. Če ta miruje, se trdi cink sorazmerno hitro usede na dno kadi, če pa je talina v gibanju, kakor pri pocinkanju, pa lebdi in je zato čas usedanja na dno kopeli neprimerno daljši.



4 a



4 b

Slika 4a—b Raztapljanje sten kadi zaradi lokalnega pregretja

Količino trdega cinka, ki nastane pri obratovanju, je težko predpisati, vendar pri pravilnem delu ne bi smela biti večja od 5 % od teže porabljenega cinka. Trdi cink, ki se usede na sloj svinca, ki se običajno nahaja na dnu kopeli, se da z lahkoto odstraniti.

Cinkov pepel

Cinkov pepel je sestavljen iz oksidov elementov, ki se nahajajo v cinkovi talini. Predvsem so to oksidi cinka. V cinkovem pepelu se v manjši meri nahajajo tudi trdi cink in kloridi. Intenzivnost tvorbe cinkovega pepela je odvisna od številnih faktorjev, od katerih je najvažnejša temperatura kopeli ter površina taline.

VPLIV RAZLIČNIH FAKTORJEV NA POCINKANJE

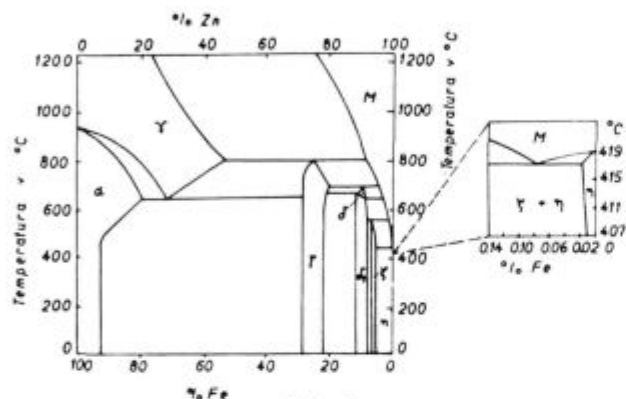
Pri potapljanju katerega koli jeklenega ali železnega predmeta v cinkovo talino pride do difuzije železa v tekoči cink. Pri tem se na površini predmetov tvori prevleka zelo nehomogene zlitine, ki vsebuje na stični površini železa visok odstotek tega elementa. Vsebnost Fe v prevleki pada, bolj ko se približujemo njeni površini, tako da zasledimo na sami površini le čisti cink. Prevleka je sestavljena iz več faz. Faze, ki jih dobimo pri 450° C in 3-minutnem potapljanju, so naslednje: (glej sliko 5).

1. γ (gama) faza — ima od 21—28 % Fe in se drži površine železa. Debelina znaša od 1—2 μ
2. δ (delta) faza — ima od 7—21 % Fe. Debelina znaša od 7—15 μ . Ta faza je izredno krhka.
3. ζ (zeta) faza — ima od 7—6.2 % Fe. Debelina znaša od 30—40 μ
4. η (eta) faza — ima debelino od 8—12 μ in je sestavljena iz čistega Zn.

Debelina prevleke, kakor tudi debelina posameznih faz pa je močno odvisna od vplivov številnih faktorjev, kot so:

1. Sestava jekla
2. Luženje
3. Fluksanje — sušenje
4. Temperatura taline
5. Čas zadrževanja v talini
6. Hitrost izvlačanja
7. Hitrost ohlajevanja
8. Sestava taline — vpliv elementov
9. Vpliv površine

Te vplive bomo obravnavali vsakega posebej. Navajali bomo predvsem rezultate, ki smo jih dosegli pri laboratorijskih in obratnih preiskavah.



Slika 5
Diagram stanja Fe-Zn po J. Schrammu

Ad 1. Sestava jekla:

Za kvalitetno pocinkanje je nujno potrebno uporabljati kvalitetni izhodni material. V vsakem primeru pa je potrebno imeti material brez površinskih napak, predvsem nečistoč, zaradi katerih dobimo tako imenovana nepocinkana mesta ali gresasto površino.

Površina naj bi bila čimbolj gladka. Pri gladki površini dobimo enakomernjšo debelino, manjšo težo prevleke ter lepe cvetne kristale. Zato je priporočljivo toplo valjano pločevino hladno valjati — dresirati pred pocinkanjem.

Omenili smo že, da je Si nezaželen element. Jeklo za pocinkanje naj ne bi imelo večjo vsebnost od 0,3—0,4 % Si. Pri višji vsebnosti se tvori na površini predmetov oksidni film bogat na Si, ki ga je težko odstraniti z luženjem. Če se ta film ne odstrani, poteka pri pocinkanju med talino in oksidnim filmom zelo intenzivna reakcija, zaradi katere nastane zelo kompakten sloj Zn — Fe zlitine, ki povzroča krhkost prevleke. V kolikor moramo pocinkati jeklo ali litino, ki vsebuje večjo vsebnost od zgoraj navedenega Si, potem moramo lužiti v posebnih kislinah (HNO₃ in HCl).

Drugi elementi kot so Mn, Cu, Cr, S, P itd., če niso prisotni v večjih količinah, nimajo večjega vpliva na pocinkanje.

V Železarni Jesenice v glavnem pocinkamo pomirjena in nepomirjena nizko ogljična jekla in jekla za patentiranje. Najbolj primerna sestava pločevine za pocinkanje je naslednja:

C	max. 0.1 %
Si	max. 0.01 %
Mn	0.25—0.5 %
P	max. 0.05 %
S	max. 0.05 %
Cu	max. 0.5 %
Cr	max. 0.2 %
Al	max. 0.05 %

Kakor je iz navedene analize razvidno, je vsebnost posameznih elementov v jeklu sorazmerno nizka.

Laboratorijske preiskave pocinkanja smo opravljali na nepomirjeni pločevini kvalitete Č 0147. Dimenzija vzorcev je bila 200 × 150 × 0,5 mm. Vzorce smo izrezali iz tople valjane pločevine, ki je bila predhodno dresirana (deformacija je znašala komaj 1 %), in žarjena v zvonastih pečeh pri temp. 670—690° C ter počasi ohlajena. Vzorci hladno valjane pločevine (deformacija cca 70 %) so bili rekristalizacijsko žarjeni ter ojačani.

Ad 2. Luženje

O tvorbi škaje in o luženju smo že delno govorili. Pri naših preiskavah smo toplo valjano pločevino kombinirano lužili v H₂SO₄ in HCl.

Luženje v H₂SO₄:

Za izdelavo kislin smo uporabili tehnično 58—60 Bë t. j. 71—78 % žvepleno kislino, prosto primesi kot so As, Sb in Cu. Ti elementi izredno motijo pri luženju, ker se usedejo na površino pločevine. Pločevina se tako prekrije s črnim slojem, ki zelo otežkoča pocinkanje.

Lužili smo v 5—20 % H₂SO₄ pri temperaturi 55—65° C. Čas luženja je nihal od 7—20 min., odvisno od debeline škaje ter jakosti kisline.

Sveži lužini smo dodajali ca. 4—5 gr/l FeSO₄, da bi zmanjšali topnost železa v kislini in povečali reakcijo z oksidi, razumljivo ob istočasnem dodatku štedilnega luga. Kot štedilni lug smo uporabljali Adacit, in sicer v količini 600—800 gr/m³. Štedilni lug smo redno regenerirali. Ob tej priliki moram pripomniti, da smo pri večjih količinah štedilnega luga imeli precejšnje težave pri pocinkanju, ki so se kazale predvsem v obliki nepocinkanih mest in slabo oprijemajoče prevleke.

Redno smo kontrolirali vsebnost FeSO₄ v lužini; vsebnost je nihala med 30—70 gr/l, tako da nam ta ni vplivala na potek luženja.

Luženje v HCl:

V žvepljenih kislinah smo lužili le toliko časa, da smo odstranili le glavni del oksidov. Luženje smo nadaljevali v solni kislini pri temperaturi 20—30° C. Jakost kisline je znašala od 4—15 %. Količina Fe v lužini se je gibala med 25—50 gr/Fe/l

lužine. Čas luženja je bil kratek in predvsem odvisen od jakosti kisline. Po končanem luženju smo pločevino dobro izpirali.

Tak kombiniran način luženja ima mnoge prednosti pred samim luženjem v H_2SO_4 . Te prednosti so: manjša izguba na teži pločevine, izostanek lužilne krhkosti ter gladkejša površina.

Pri preluženju se je površina pločevine prekrila s tankimi sajastimi produkti, ki se v kislinah ne raztapljajo. To so predvsem elementi, ki so elektro pozitivnejši od železa in zato se usedejo na površino pločevine. Sajasta površina izredno negativno vpliva na kvaliteto prevleke in jo je zato potrebno odstraniti s krtačenjem in istočasnim spiranjem. Na vzorcih, ki smo jih namenoma prelužili, smo odstranjevali te sajaste produkte z luženjem v blagi vodni raztopini HNO_3 . Čas potapljanja v solitni kislini je bil zelo kratek.

Površina je postala kovinsko čista in se je dala odlično pocinkati. Poudariti pa moram, da ima tako kislinsko čiščenje nekatere slabe lastnosti in se zato zelo redko uporablja. V Železarni Jesenice ne uporabljamo po luženju v H_2SO_4 in HCl nobene čiščenja, ker ima površina zelo lep izgled.

Naj velja vedno pravilo, da je boljše pravilno lužiti kot dodatno čistiti.

Ad 3. Fluksanje — sušenje

Zasledovali smo vplive različnih sestav fluksa ter temperature sušenja na kvaliteto prevleke. Sestava fluksa oziroma njegova točka izparevanja vpliva na njegovo hitrost odstranjevanja s površine pri potapljanju v cinkovo talino.

Preiskave smo opravljali v klasičnem $ZnCl_2$ in v mešanici $ZnCl_2$ in NH_4Cl . — Rezultati, ki smo jih dosegli, so razvidni na priloženi tabeli.

Flux	Temperatura sušenja °C	Čas potapljanja sek.	Kvaliteta pocinkane površine
100 gr/l $ZnCl_2$	150	5	veliko nepocinkanih mest
		10	srednje nepocinkanih mest
		15	malo nepocinkanih mest
		20	brez nepocinkanih mest
90 gr/l $ZnCl_2$ 10 gr/l NH_4Cl	150	5	srednje nepocinkanih mest
		10	malo nepocinkanih mest
		15	brez nepocinkanih mest
80 gr/l $ZnCl_2$ 20 gr/l NH_4Cl	150	5	redka nepocinkanih mest
		10	brez nepocinkanih mest

Za preiskave sušenja fluksa smo izbrali temperaturo $150^\circ C$, ker je ta ustrezala obratovalnim pogojem že obstoječe sušilne peči v naši pocinkovalnici, čeprav smo ugotovili, da je z naraščajočo vsebnostjo amonklorida potrebna nižja temperatura sušenja. Preiskave potapljanja smo opravljali v talini, ki je vsebovala ca. 0.9 % Pb in na pločevini deb. 0.5 mm.

Kljub ugodnim rezultatom vodne raztopine $ZnCl_2$ in NH_4Cl nismo osvojili. Kakor sem že omenil NH_4Cl reagira z Al v Zn talini in tvori aluminijev klorid, ki sublimira pri $180^\circ C$. Zaradi te reakcije se zmanjšuje vsebnost aluminija v talini.

Za naše potrebe smo izbrali 60—66 Bë vodno raztopino cinkovega klorida.

Preiskave pocinkanja

Pri preiskavah vpliva posameznih faktorjev na pocinkanje je bilo potrebno najprej ugotoviti vplive temperature taline, časa potapljanja in hitrosti izvlečenja glede na kvaliteto in na težo prevleke. Šele tedaj, ko so nam bili poznani ti trije pogoji, smo pristopili k preiskavam vplivov legirnih elementov.

Vpliv prej treh omenjenih faktorjev smo ugotavljali v talini, ki je vsebovala ca. 0.9 % Pb. Talino s Pb smo izbrali zato, ker ta element ugodno vpliva na pocinkanje.

Za izdelavo talin smo uporabljali izključno elektrolitski Zn.

Glede poznejših rezultatov moram že v uvodu poudariti, da so vse ugotovljene teže prevleke nekoliko višje od normalnih, to pa zato, ker smo izvršili laboratorijske preiskave na manjših vzorcih, od katerih se je talina težko odtekala.

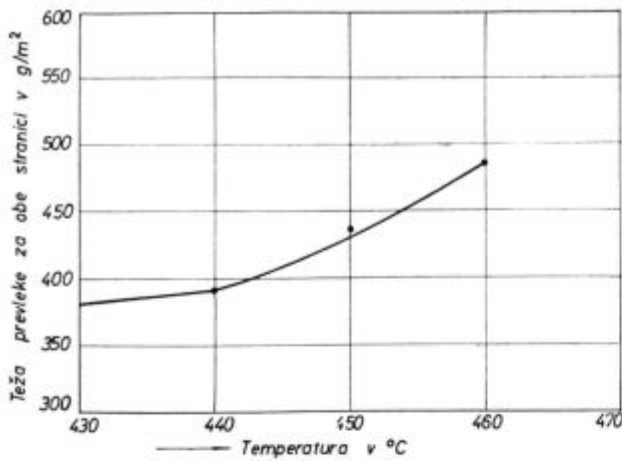
Ad 4. Temperatura taline

Vpliv temperature na pocinkanje smo raziskovali le v temperaturnem območju $430—450^\circ C$. Višjih temperatur nismo obravnavali zaradi številnih negativnih posledic pocinkanja.

Vzroke za naraščanje teže prevleke pri višjih temperaturah je treba iskati v intenzivnejši tvorbi spojine železa in cinka, kar smo že obravnavali. Poprečna vrednost rezultatov vpliva temperature taline na težo prevleke je razvidna na diagramu št. 6.

Drugi pogoji pocinkanja so bili naslednji:
Čas potapljanja — 20 sek.
Hitrost izvlečenja — 5 cm/sek.

Temperaturo smo merili s kontaktnim pirometrom, ki je bil na polovici višine taline in 1 cm odmaknjen od stene kadi. Temperaturo smo kontrolirali z instrumentom občutljivosti $\pm 5^\circ C$. Da bi se v celoti izognili nevarnosti lokalnega pregretja sten kadi in s tem nevarnosti prevelikega raztapljanja Fe, smo med steno kadi in špirale vgradili zaščitno steno.



Slika 6

Naraščanje teže prevleke v odvisnosti od temperature

Ad 5. Čas zadrževanja v talini

V praksi mora biti čas potapljanja funkcija oblike in predvsem debeline obravnavanega predmeta. Ta čas mora biti tako dolg, da se izvrši popolna toplotna izmenjava med predmetom, ki ga želimo pocinkati, in cinkovo talino.

Na kratko povedano, vpliv časa potapljanja je naslednji:

Pri prekratkem času potapljanja, vendar dovolj dolgem, da se prevlečenje površine le izvrši, je debelina prevleke večja od normalne, zato ker se predmet prehitro ohladi. Posledica tega je slabo odtekanje cinka. Pri predolgem potapljanju, ki je večje od potrebnega časa za toplotno izmenjavo, bo nastala prevleka težja zaradi neprekinjenega obogatjenja z železom in zaradi močnega naraščanja viskoznosti.

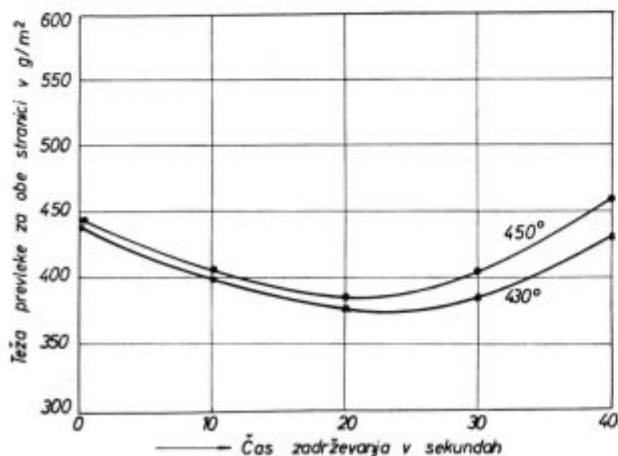
Vplive časa zadrževanja smo preiskovali pri naslednjih pogojih:

Temperatura 430 in 450°C

Hitrost izvlačanja 5 cm/sek.

Čas potapljanja 10–40 sek.

Rezultati, ki smo jih dosegli, so razvidni na sliki 7.



Slika 7

Vpliv časa zadrževanja v talini na težo prevleke

Ad 6. Hitrosti izvlačanja

Hitrost izvlačanja ima odločujoč vpliv na težo ter na enakomernost debeline prevleke. Ta hitrost mora biti točno določena. Vsako odstopanje ima negativne posledice. Pri prevelikih hitrostih izvlačanja nosi pocinkan predmet s seboj prevelike količine cinka. Poleg tega je prevleka zelo neenakomerna. Pri počasnem izvlačanju pa obstaja nevarnost, da dobimo sicer enakomerno, vendar pretanko plast prevleke, zato ker ima cink dovolj časa, da odteče s površine pocinkanih predmetov.

V zvezi s tem naj navedem, da različne teže prevleke, ki jih zahtevajo norme, dosežemo ravno z različno hitrostjo izvlačanja.

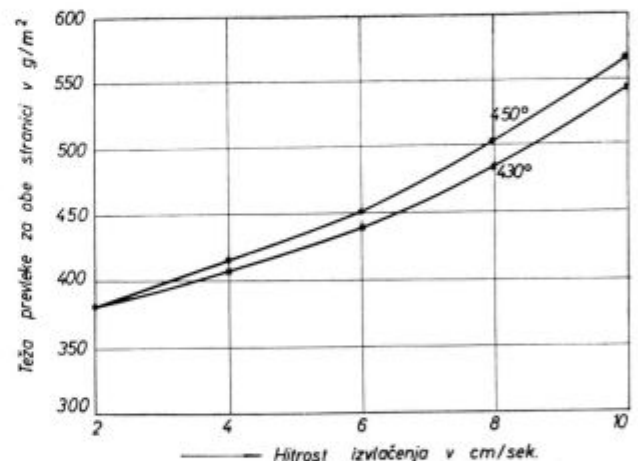
Da bi ugotovili tisto hitrost izvlačanja, ki bi najbolj ustrezala našim zahtevam, smo preiskovali pocinkanje pod naslednjimi pogoji:

Temp. taline 430 in 450°C

Čas potapljanja 20 sek.

Hitrost izvlačanja od 2–10 cm/sek.

Rezultati, ki smo jih dosegli in ki so navedeni v diagramu 8, kažejo na konstantno skoraj enakomerno naraščanje teže prevleke v odvisnosti od hitrosti izvlačanja. Glede na naše zahteve po prevleki, smo si izbrali hitrost od cca 4–6 cm/sek.



Slika 8

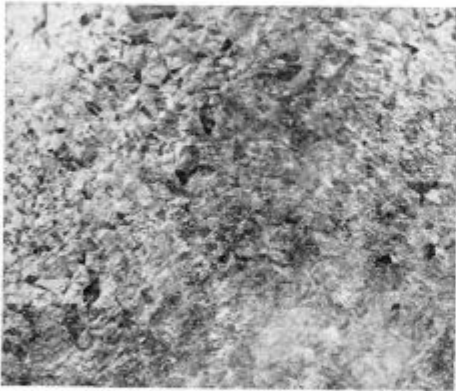
Odvisnost teže prevleke od hitrosti izvlačanja

Ad 7. Hitrost ohlajevanja

Poznano je dejstvo, da ima hitrost ohlajevanja viden vpliv na težo, na sestavo in s tem na kvaliteto cinkove prevleke. Vse do cca 300°C poteka močna difuzija železa zaradi katere močno naraščata sloja delta in zeta. Naraščajoča debelina teh dveh slojev samo povečuje krhkost prevleke. Debelino teh lahko zmanjšamo le na ta način, da pocinkan predmet hitro ohladimo, in to v vodi ali na zraku.

Hitrost ohlajevanja ima svoj vpliv tudi na videz površine. Velikost kristalov je odvisna od časa kristalizacije. Čim počasnejše je ohlajevanje, večji bodo kristali.

V našem laboratoriju smo preiskovali pocinkanje z različnimi hitrostmi ohlajevanja, po izvlačenju iz kopeli. Ohlajevali smo na mirujočem zraku, s pihanjem mrzlega in toplega zraka ter na ta način, da smo hitrost ohlajevanja zmanjševali z držanjem pločevine v pečici, ki je bila segreti na 200° C. Rezultati, ki smo jih dosegli v teh laboratorijskih raziskavah, so razvidni na slikah 9, 10 in 11.



Slika 9
Ohlajevanje s pihanjem mrzlega zraka



Slika 10
Ohlajevanje na mirujočem zraku



Slika 11
Ohlajevanje v pečici (200° C)

Iz navedenih slik je prav lepo razviden vpliv hitrosti ohlajevanja na rast oziroma na izoblikovanje kristalov.

Preiskave upogibanja, ki smo jih izvedli na različno ohlajenih vzorcih, so dale pozitivne rezultate le pri pločevini, ki je bila hitro ohlajena, predvsem na oni, ki je bila ohlajena na zraku.

Na koncu naj pripomnimo, da smo vpliv hitrosti ohlajevanja ugotavljali na pločevini, ki je bila pocinkana pod naslednjimi pogoji:

Temperatura 430—450° C

Hitrost izvlačenja 5 cm/sek.

Čas potapljanja 20 sek.

Hitrost ohlajevanja vpliva tudi na težo prevleke, posebno če se ta počasi ohlaja. Poznano je, da je naraščanje teže, odnosno Fe — v prevleki, funkcija časa in temperature.

V obratnih razmerah se pločevina ohlaja običajno na zraku. To ohlajevanje je za debeline izpod 0.75 mm dovolj veliko, da dosežemo lepo razvite kristale z dobrimi upogibnimi lastnostmi. Pri pločevini nad 1 mm debeline pa je to ohlajevanje na zraku prepočasno zaradi prevelike toplotne kapacitete materiala. Zaradi tega počasnega ohlajevanja se prevleka obogati z Fe, kristali izgubijo svoj lep sijaj, postanejo gresasti, mat barve. Upogibi so na splošno slabi.

Ad 8. Sestave talin

Sestava taline ima izreden vpliv na obliko kristalizacije, težo, sestavo ter na korozijsko obstojnost prevleke.

Vpliv elementov smo preiskovali pri konstantnih pogojih, izbrali smo tiste, pri katerih smo kakor sem že navedel, dosegli optimalne vrednosti. Ti pogoji so:

Temperatura 430° C

Hitrost izvlačenja 5 cm/sek.

Čas potapljanja 20 sek.

Preiskave so potekale tako, da smo pocinkali najprej v čisti Zn talini in nato v talini z dodatkom drugih elementov, v prvi vrsti Pb, Sn in Al.

Kot vložek smo vedno uporabljali elektrolitski cink, čistoče 99.93 %. Elemente smo dodajali v cinkovo talino bodisi v elementarni obliki, bodisi v obliki zlitin. Vedno smo uporabljali kovine s čim manjšo vsebnostjo primesi.

Za pocinkanje nam je služila mala uporona ogrevana pečica s kadjo kapacitete 80 kg. Pocinkanje smo preiskovali na pločevini dimenzije 150 × 150 × 0.5 mm. Rezultati so bili naslednji:

Čisti Zn:

Pocinkanje pločevine v čisti Zn talini je potekalo z izrednimi težavami. Naj naštejemo le nekaj teh težav:

1. Zaradi sorazmerno visoke temperature tališča cinka (419° C) smo bili primorani te preiskave izvesti le pri temp. 450° C. Odstranjevanje fluksa s površine je bilo izredno težavno. Čestokrat smo dobili na površini pločevine številna večja nepo-

cinkana mesta, na katerih je bilo mogoče opaziti ostanke fluksa, ker se je ta slabo odstranjeval zaradi slabe sposobnosti omočenja površine z Zn.

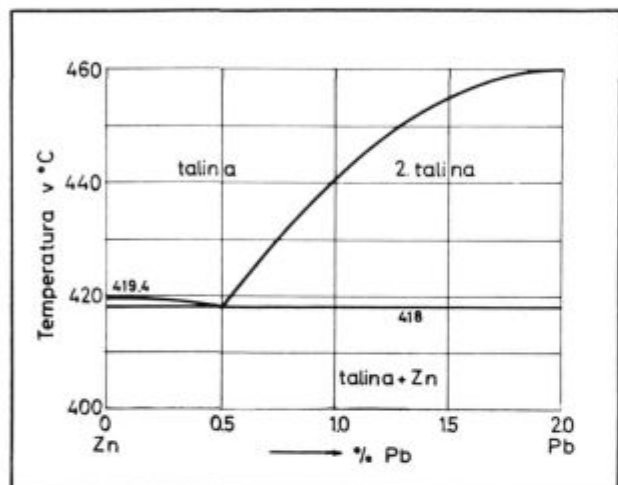
2. Prevleka je bila zelo neenakomerna, hrapava, z mat barvo in z zelo neizrazitimi kristali.

Zaradi slabih rezultatov smo vse nadaljnje preiskave v čisti cinkovi talini opustili.

Zn + 0.3 — 1.5 % Pb

Svinec ima zelo blagodejen vpliv na pocinkanje, ker zmanjšuje viskoznost taline ter povečuje s tem sposobnost omočenja, zato ga številne Zn taline tudi vsebujejo.

Preiskave pocinkanja smo opravljali v intervalu od 0.3 — 1.5 % Pb. Svinec smo dodajali v talino v elementarni obliki in v obliki zlitine Zn-Pb.



Slika 12
Diagram stanja Zn-Pb

Ugotavljali smo vpliv svinca na težo prevleke, vendar pri temperaturi 430° C nismo mogli zaslediti večjega vpliva, čeprav je imela prevleka tendenco rahlega naraščanja z naraščajočo vsebnostjo svinca.

Za optimalno vsebnost svinca v Zn talini smo izbrali vsebnost 0.8—1.0 % in to zaradi več razlogov. Pri višji vsebnosti Pb smo namreč ugotovili močno nabiranje tega elementa na dnu kadi zaradi prekoračenja meje topnosti. Maksimalna topnost Pb v tekočem Zn znaša pri 419° C 0.5 %, pri 450° C pa 1.3 %. Slika 12.

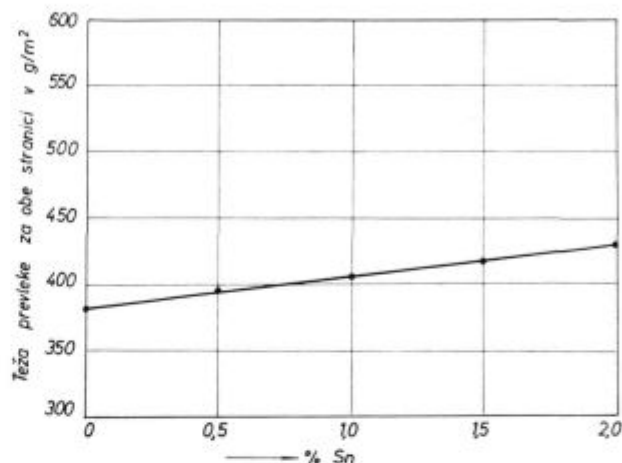
Velikost kristalov z naraščajočo vsebnostjo svinca narašča, kristali so mat barve, brez sijaja, ne glede na vsebnost svinca. Pripomniti moramo, da svinec v veliki meri nevtralizira in odstrani kvaren vpliv Fe, ki močno zmanjšuje sposobnost omočenja.

Zn + 0.8—0.9 Pb + 0.1—2 % Sn

Kositer dodajamo v Zn talino, predvsem z namenom, da dobimo lepe in velike kristale. Topnost Sn pri temperaturah nad 419° C je popolna.

Kositer smo dodajali v obliki zlitine Zn — Pb — Sn. Najboljše rezultate smo dosegli pri vrednosti od 0.3—0.5 % Sn. Kristali so bili lepo razviti, veliki, vendar brez izrazitega sijaja. Dodatki preko 0.5 % Sn niso imeli nobenega vpliva na obliko kristalov, pri 1 % Sn pa se je že pokazal škodljiv vpliv tega elementa. Kristali so namreč postajali mat barve in nekoliko gresaste oblike.

Bistvenega vpliva na povečanje teže prevleke nismo mogli zaslediti, čeprav je ta rahlo naraščala. Slika 13.



Slika 13
Vpliv Sn na težo prevleke

Pri preiskavah sposobnosti upogibanja pa smo ugotovili, da plastičnost prevleke pada z naraščajočo vsebnostjo kositra. Pri vsebnosti 1.0 % Sn pločevina ni več vzdržala nobenega upogiba, ki ga predpisujejo norme.

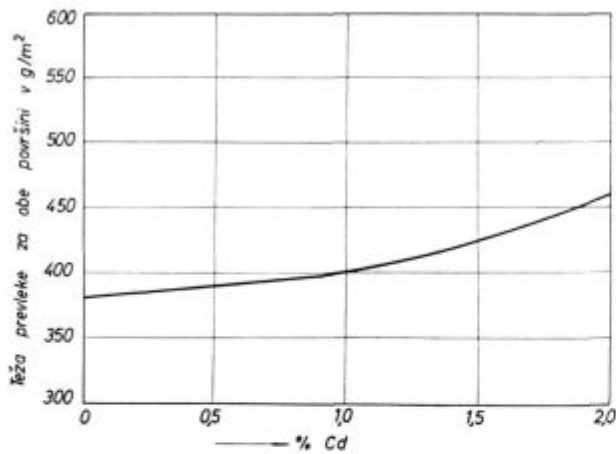
Zn + 0.8—1.0 Pb + 0.1—2 % Cd

Preiskave smo opravljali v talinah z 0.1 do 2 % Cd. Kadmij smo dodajali v talino v obliki zlitine Zn-Pb-Cd. Rezultati, ki smo jih dosegli, so bili naslednji:

Kadmij do 0.3 % nima nobenega vpliva na kvaliteto prevleke, niti na velikost kristalov. Velikost kristalov začenja naraščati šele pri vsebnosti Cd nad 0.5 %. Kristali postanejo srednje veliki in lepo razviti, vendar mat barve. Pripomniti moramo ob tej priliki, da so bili ti kristali vedno manjši in so imeli manjši sijaj kot pri dodatku Sn. Kadmij vpliva občutno na naraščanje teže prevleke, kakor tudi na poslabšane sposobnosti upogibanja. Slika 14.

Zn + 0.8—1.0 Pb + 0.5 Sn + 0.02—0.3 Al

Navedene elemente smo dodajali v obliki zlitine Zn-Pb-Sn-Al, ki je imela nižje tališče od tališča Zn taline. Dodajali smo jo z enostavnim potapljanjem s pomočjo posebne preluknjane posode.



Slika 14
Vpliv Cd na težo prevleke

Od vseh preiskav pocinkanja so nam dale preiskave z dodatkom Al najboljše rezultate. Kristali prevleke so bili izredno lepo razviti in sijajni (slika 15). Ugotovili smo, da dobivajo kristali lep sijaj že pri 0.05 % Al. Pri vrednosti Al nad 0.2 % pa je začela postajati površina prevleke gresasta. Ta gresavost je naraščala z naraščajočo vsebnostjo Al. Zaradi intenzivnejše tvorbe produktov oksidacije na površini taline je prišlo do večjega lepljenja teh delcev na površino, kar daje kristalom gresasti videz.

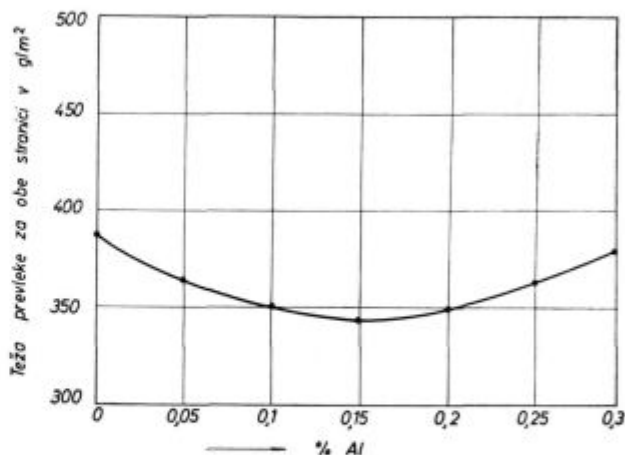


Slika 15
Izgled kristalov ob dodatku 0.15 Al

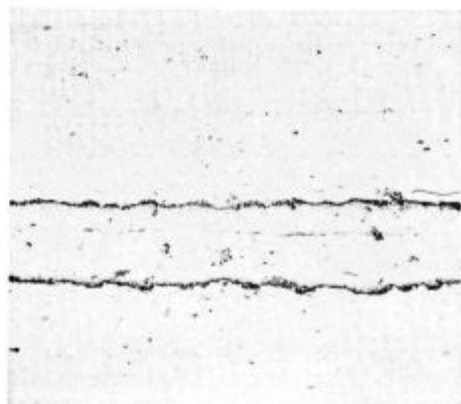
S preiskavami smo želeli ugotoviti tudi vpliv Al na spremembo faz in s tem na spremembo teže prevleke. Kakor je iz diagrama slike 16 razvidno, Al vpliva na težo prevleke. Ta teža pada do vsebnosti ca 0.20 % Al in nato začenja rahlo naraščati. Vzroke za naraščanje teže prevleke je treba iskati v gresasti površini.

Poznano je, da Al vpliva predvsem na izoblikovanje gama (γ) in delta (δ) faze. Že pri vsebnosti 0.05 % Al smo ugotovili občutno zmanjšanje delta

faze, medtem ko je gama faza že popolnoma izginila. Pri 0.1 % Al pa je tudi delta faza izginila. Ker je delta faza zelo krhka, je razumljivo, da Al izredno vpliva na plastičnost prevleke.

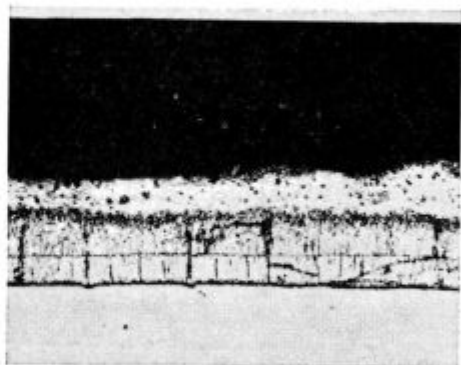


Slika 16
Vpliv Al na težo prevleke



Slika 17
Mikro posnetek prevleke — 200 ×

Na sliki 17 je lepo vidna zelo tanka faza zeta in eta (ζ in η) (temneje obarvana) ter čista eta faza (η) (belo obravana).

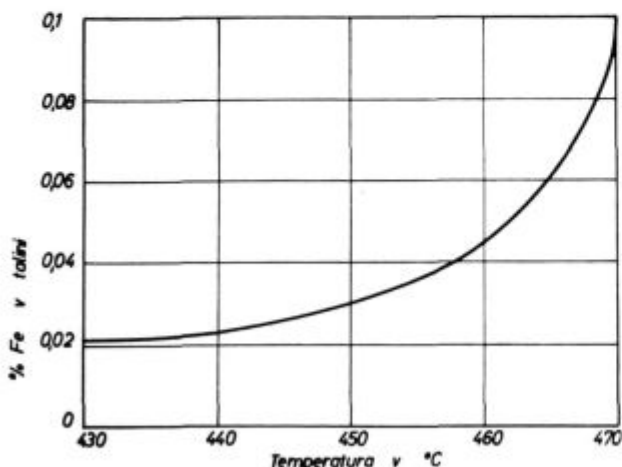


Slika 18
Mikro posnetek prevleke — 200 ×

Delta faza se kljub dodatku Al lahko pojavi, vendar so potrebne za to višje temperature in daljši čas potapljanja. Na sliki 18 vidimo strukturo, ki smo jo dosegli pri 5-minutnem potapljanju in pri 450° C.

Vpliv Fe na pocinkanje

Železo je v manjših ali večjih količinah vedno prisotno v Zn talini. Topnost Fe v Zn talini pri nizkih temperaturah ni velika, nad 450° C pa začne močno naraščati (glej sliko 19).



Slika 19
Topnost Fe v Zn talini

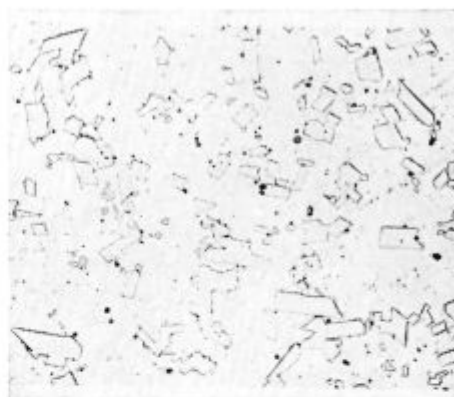
Če je količina železa večja od maksimalne raztopnosti tega elementa v cinku, potem se ta izloči v obliki zelo drobnih kristalov železo-cinkovih metaloidov, kar ima zelo škodljive posledice.

Fe vnašamo v talino predvsem s pločevino. Pri normalnem obratovanju naj bi cinkova talina ne vsebovala nad 0.07 % Fe.

Pri preiskavah smo ugotovili, da male količine železa nimajo bistvenega vpliva na težo prevleke, vplivajo pa na videz površine, oziroma na kvaliteto prevleke. Pri vsebnosti nad 0.15 % Fe pa smo že zasledili občutnejše naraščanje teže prevleke. Pri višji vsebnosti od 0.25 % Fe pa je talina že tako nasičena z lebdječimi kristali Fe-Zn, da je vsako pocinkanje zelo otežkočeno. Slika 20 nam prikazuje kristale Zn-Fe, v talini s cca 0.7 % Fe.

Ad 9. Vpliv površine na pocinkanje

Z namenom, da bi ugotovili vpliv kvalitete površine na pocinkanje, smo preiskovali pocinkanje na toplo valjani, toplo valjani in naknadno dresirani ter hladno valjani pločevini, in sicer v talini z 1 % Pb, 0.3 % Sn, 0.1 % Al, 430° C, potapljanje 20 sek., izvlačenje 5 cm/sek. Vzorcev vseh treh različno obdelanih površin smo pred pocinkanjem žarili in lužili. Najboljše rezultate smo dosegli pri



Slika 20
Makro posnetek taline — 100 ×

hladno valjani in dresirani pločevini. Zaradi gladke površine in boljšega odtekanja taline je bila teža prevleke manjša in enakomernjša kot pri toplo valjani pločevini, kristali pa izredno lepo razviti in sijajni (glej sliko 21).



Slika 21
Videz kristalov prevleke hladno valjane pločevine

Zaključki

Pri preiskavah pocinkanja smo zasledili naslednje:

1. Temperatura taline ne sme biti večja od 450° C.
2. Kadi naj bodo izdelani iz jekla, ki ima čim nižjo vsebnost elementov, predvsem silicija.
3. Fluks mora biti take sestave, da ga je mogoče čim hitreje odstraniti s površine pri potapljanju.
4. Temperatura sušenja fluksa naj ne bo višja od 150° C.
5. Najoptimalnejši pogoji pocinkanja so naslednji:

temperatura 430—440° C
čas potapljanja 20—30 sek.
hitrost izvlačanja 4—6 cm/sek.
talina: 0.9—1 % Pb
0.3—0.6 % Sn
0.1—0.15 % Al
max. 0.07 % Fe

6. Na zmanjšanje teže prevleke vpliva predvsem Al, temperatura taline, hitrost izvlačanja in čas zadrževanja kopeli.

7. Na velikost kristalov vpliva Sn, na sijaj kristalov pa element Al.

8. Na kvaliteto upogiba vpliva predvsem Al.

9. Na kvaliteto pocinkanja vpliva tudi luženje, in sicer predvsem luženje v HCl.

10. Površina pločevine mora biti čim bolj gladka.

Literatura

The Making, Shaping and Treating of Steel — United States Steel
J. Serebiakova — Stal 1961, No. 1, str. 92—94.
J. Smirnov — Stal 1959, No. 8, str. 764—767.
Eisenberger — Blech 1963, No. 5, str. 262—264.
Eisenberger — Blech 1963, No. 7, str. 442—444.
W. Rädcker — Stahl und Eisen, No. 12, str. 713—718.
R. Souske — La galvanisation a Choud. (Dunod — Paris 1963).

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Qualitätsüberwachung der warmgewalzten und verzinkten Bleche haben wir zahlreiche Mangelhaftigkeiten festgestellt. Der Zinküberzug war zu schwer, ungleichmäßig dick, die Kristallform war nicht ausgeprägt und die Biegeigenschaften waren schlecht. Die Kristalle waren matt. Auch der Ausfall wegen der zahlreichen nicht verzinkten Stellen war zu gross.

Da die oben angewendeten Fehler von vielen Faktoren beeinflusst werden, haben wir Untersuchungen von der Oberflächenvorbereitung bis zu dem Verzinken durchgeführt. Mit besonderer Aufmerksamkeit haben wir den Ein-

fluss, der Badtemperatur, der Zeit des Aufenthaltes der Bleche im Bad, der Ausziehgeschwindigkeit und den Einfluss verschiedener Elemente auf das Zinkgewicht des Oberflächenaussehen u. s. w. untersucht.

Im Bezug auf die sehr häufigen Schadensfälle an den Zinkwannen (Wannendurchlauf) haben wir auch den Einfluss verschiedener Elemente auf das Zinkgewicht das untersucht.

Im Artikel sind die Ergebnisse der laboratorischen Untersuchungen dargegeben. Diese Ergebnisse haben wir mit Erfolg in die Betriebsverhältnisse übertragen.

SUMMARY

Testing the quality of rolled and zinc coated sheet numerous disadvantages were found. The zinc coating was too heavy, not uniformly thick with undistinctive crystals, and bending properties were very poor. Crystals had a very dull color. At the same time also a very high percentage of rejected material due to numerous uncovered spots was stated.

As it can be supposed that the previously mentioned disadvantages can be influenced by different parameters materials were tested from the surface finish to the final zinc coating of the sheet. Mainly influence of the melt tem-

perature, of the holding time in the melt, of the drawing-out rate, of the impurities' influence on the weight of zinc, of the phases size, of the surface appearance, etc. were investigated and analyzed.

Due to very often breakdowns of baths with the zinc melt (break-through of the bath) temperature influence on iron dissolving rate was also studied.

The paper presents results of laboratory experiments. These results were successfully transferred into plants for industrial zinc coating.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье приведено сравнение между стальными откованными, закалёнными пламенем валками фирмы VOEST (Австрия) и откованными валками других производителей которые употреблены в горячем прокатном цехе Ranshofen. Как особенное преимущество этого нового сорта валков надо упомянуть лучшую поверхность бочки и повышенную износостойкости пламенно закалённых шейк. Для дальнейшего сравнения качества надо учесть еще другие измерения. Во первых потерю диаметра валка на 1 мм истирания. В среднем при этих валках фирмы VOEST оно составляет 0.567 мм; прежде употребляемые валки имели истирание 0.844 мм; таким образом новый сорт валков дает улучшение в

высоте 33 %. Также надо взят во внимание что при этих валках существует гарантия на 50 мм истирания, между тем как прежнии валки были израсходованы при 2/мм потери диаметра. В конечном результате эти валки 3 раза лучше предыдущих. Другое качественное сравнение: эффективность прокатки в тоннах на мм отшлифованог диаметра. Также эти валки фирмы VOEST, в сравнении с предыдущими, показали эффективность свыше 89 %. Приблизительно тоже можно указать на стоимость валков, с доставкой к цеху Ranshofen, эти валки приблизительно за тот же процент дешевле как указано при качестве в сравнении с прежде применимыми валками.