



A XI-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2011

INFLUENȚA IMPURITĂȚILOR METALICE ÎN PRACTICA ZINCĂRII ACIDE CU CLORURI

Florentina CZIPLE, Lenuța SUCIU

THE INFLUENCE OF METAL IMPURITIES IN CHLORIDE ACID ZINC COATING

The paper present the some defects caused by impurities, acid zinc coating occurred in practice, defects can be fixed depending on the nature of the case, reversible reactions, or the time of referral. Conclusions drawn from the study of the influence of metal impurities. Like all plating baths, acidic galvanizing bath is very sensitive to metal pollution and aggressive foreign electrolyte greatly increases the risk of such pollution. Particular attention should be given to measures to avoid the intake of foreign metal galvanizing bath and their immediate disposal, where their presence is found.

Keywords: zinc, anode, additives, pollution

Cuvinte cheie: zincare, anod, aditivi, poluare

1. Introducere

Prin simplitatea formulărilor și prin stabilitatea chimică a băilor de zincare acidă, supravegherea compoziției lor în săruri de bază este redusă la controlul pH-lui și al concentrației în zinc și cloruri.

Adesea, simpla verificare a densității băii dă o indicație utilă asupra concentrației în săruri în comparație cu densitatea unei băi noi. Densitatea unei băi de zincare acidă este, în mod normal, situată între 20-25 °Be (la 20 °C). Trebuie totuși analizată periodic concentrația în zinc, cloruri și acid boric. Aditivii (agent de luciu și suport) sunt adăugați conform indicațiilor furnizorului lor.

Pentru tamburi, consumurile sunt net superioare din cauza pierderilor de baie prin antrenare. Este recomandată utilizarea unei pompe dozatoare conectată la un contor de amperi-ore pentru adăugarea aditivilor în doze mici, deoarece ea permite să se mențină concentrația lor cvasi-constantă și să se evite astfel variații importante în calitatea acoperirilor obținute [1].

2. Impuritățile metalice

Ca toate băile galvanice, baia de zincare acidă este foarte sensibilă la poluarea cu metale străine iar agresivitatea electrolitului mărește mult riscul acestei poluări. O atenție particulară trebuie acordată măsurilor necesare pentru a evita aportul de metale străine în baia de zincare (buna spălare a pieselor înainte de zincare, protecția barelor anodice din cupru, scoaterea pieselor căzute la fundul băii) și pentru eliminarea lor imediată, dacă prezența lor este constatată.

2.1 Fierul

Fierul este metalul poluant cel mai frecvent prezent în băile de zincare acidă unde poate fi introdus pe mai multe căi :

- prin piesele prost agățate ce cad la fundul băii; aceste piese trebuie să fie scoase cât mai curând posibil.

- prin șpanul de fier adus cu șuruburi și alte piese mici tratate în tambur și provenind din operațiile mecanice de uzinare și care va fi dizolvat de aciditatea băii. Un magnet puternic fixat pe o tijă se dovedește foarte util pentru a scoate, în mod regulat aceste mici particule de fier, cât și alte piese mai mari.

- prin atacarea părților din piese unde curentul nu ajunge și nu este depunere de zinc (interiorul pieselor tubulare).

- printr-o proastă spălare după decaparea sau neutralizarea în acid clorhidric înainte de zincare.

Aceste băi conțin concentrații importante de clorură de fier ce poate polua în permanență, prin antrenare, baia de zinc, dacă piesele nu sunt bine spălate în apa curentă. Fierul este prezent, în baia de zincare acidă, în principal sub formă de clorură feroasă $FeCl_2$ solubilă. O parte din această clorură este oxidată de aer sau la anod în clorură ferică $FeCl_3$ ce formează, în zona de pH a băii, un precipitat roșu-brun de hidroxid feric $Fe(OH)_3$ ce dă culoarea roșie a electrolitului, semnalând astfel prezența fierului [2]. Fierul este codepus cu zincul, în timpul electrolizei și provoacă depuneri întunecate sau negre în zonele

de mare densitate de curent, vizibile mai ales după pasivare. La lucrul în tamburi, apar pe piese pete negre ce reproduc forma perforațiilor.

Fierul este ușor eliminat din electrolitul de zincare prin oxidarea fierului bivalent în fier trivalent, insolubil. Această oxidare este realizată prin adăugarea de 0,5 la 1 ml/l de apă oxigenată de concentrație 35 %, diluată în prealabil de 2-3 ori cu apă pentru a evita distrugerea agenților de luciu. După o filtrare de câteva ore, filtrul trebuie oprit și curățat, pentru a elimina hidroxidul de fier depus pe elementele filtrante [4] .

2.2 Cuprul

Poluarea cu cupru are loc, cel mai adesea prin contactul barelor de curent electrolitic. Concentrațiile sub 5 mg/l de cupru în baie au un efect nefast asupra calității depunerii de zinc: depunere întunecată sau neagră în zonele de mică densitate de curent, pusă în evidență mai ales după o pasivare alb-albastră sau printr-o soluție de 0,5 % de acid azotic, diminuarea puterii de acoperire, diminuare importantă a rezistenței la coroziune. Cuprul poate fi eliminat din baia de zincare prin metoda clasică de electroliză selectivă pe catodi de mare suprafață la densități de curent mici (0,1-0,2 A/dm²) , sub agitare. Această metodă, valabilă de asemenea pentru eliminarea altor impurități metalice (Pb, Cd), cere totuși un timp destul de lung pentru a codepune tot cuprul sau alt metal străin și, în majoritatea atelierelor se preferă utilizarea tratamentului băii cu pudră de zinc. Acest tratament constă în adăugarea în baie, transferată într-o cuvă de rezervă, de 2 la 5 g/l de pudră de zinc ultrafină, agitând bine timp de 10 minute. Cuprul ca și celelalte metale mai electropozitive decât zincul este depus prin deplasare, după reacția:



2.3 Plumbul

Acest metal produce, începând cu o concentrație de 5 mg/l, depuneri de zinc mate și, la 10 mg/l, randamentul catodic se diminuează și nu are loc depunere în zonele de densități mici de curent. Ca și cuprul, plumbul poate fi eliminat din baie fie prin electroliza selectivă, fie de preferință, prin tratament cu pudră de zinc.

2.4 Cadmiul

Cadmiul poate fi introdus în baia de zincare prin anozii de zinc de puritate insuficientă, prin antrenare provenind de la o baie de

cadmiere instalată pe aceeași linie sau prin eroare, amestec de anozii de zinc și de cadmiu în coșurile anodice. Efectul acestei impurități este pierderea de luciu a depunerii de zinc, care devine gri sau neagră în pasivări. Se elimină prin tratare cu pudră de zinc.

2.5 Staniu

Acest metal poate fi introdus în baia de zinc (destul de rar) în cazul zincării de piese sudate cu staniu sau pe linii mixte, prin antrenare sau spălări comune. Acțiunea sa este destul de nefastă, deoarece el produce depuneri gri, pătate la densitățile joase de curent și, începând cu 50 mg/l, depunerile devin gri și la marile densități de curent, după pasivare [5].

Este mai bine să se evite poluarea cu staniu, deoarece nu există nici un mijloc pentru eliminarea sa din băile de zincare acide.

Poluarea organică

Ca și alte băi galvanice, băile de zincare acide pot suferi o poluare organică: uleiuri și grăsimi aduse de piesele prost degresate, agenți tensioactivi și aditivi provenind din băile de degresare și de decapare. Rar se constată o poluare produsă de descompunerea agenților de luciu și a aditivilor, cel puțin în cazul utilizării de produși cu performanțe verificate [3].

Poluarea organică provoacă, în zonele de densități de curent mari și medii, depuneri de zinc pătate, mate și casante, prezentând adesea o lipsă de aderență.

Uleiurile, emulsionate de către agenții tensioactivi prezenți în suport vor participa la formarea depunerii de zinc. Eliminarea lor este posibilă printr-un tratament cu pudră de cărbune activ, într-o cuvă de rezervă. Dar acest tratament nu trebuie utilizat decât în prezența unor mari cantități de uleiuri și grăsimi în baie, deoarece el perturbă echilibrul aditivilor, în special agentul de luciu. Este mai avantajos să se oprească sursa de poluare, prin ameliorarea degresării pieselor și a spălărilor și prin asigurarea unei bune filtrări a electrolitului.

Același fenomen de antrenare de agenți tensioactivi străini în baia de zincare poate avea loc când se efectuează reciclarea totală a apelor de spălare ale unei linii pe rășini schimbătoare de ioni.

3. Defecte, cauze și acțiuni corective. Concluzii

Defectele cauzate de impurități, apărute în practica zincării acide se pot remedia în funcție de natura cauzei, reversibilitatea

reacției, sau momentul sesizării. Concluziile care se desprind din studii influenței impurităților metalice [5] sunt prezentate în cele ce urmează.

Depunerile mate de zinc, în zonele de densități de curent mici și medii, pot avea multiple cauze:

- concentrație prea joasă în agent de luciu, acțiune: se adaugă agent de luciu;

- conținut prea mic de clorură sau conținut prea ridicat în clorură (>150g/l) în baie, acțiune: se adaugă clorura de potasiu sau de amoniu după analiză se diluează baia sau se reduce clorura (Cl⁻);

- pH prea ridicat, acțiune: se reduce HCl;

- poluare cu Pb, Cd, Sn, acțiune: tratare cu pudră de zinc, se diluează sau se aruncă baia;

- temperatura prea mare pentru tipul de agent de luciu utilizat, se acționează prin răcirea băii, adăugarea de aditivi ce măresc punctul de turbiditate.

Slaba putere de acoperire se poate datora unui conținut prea mic în clorură, unui exces de agent de luciu sau unui început de poluare metalică (Cu/Pb/Cd). Pentru remediere se analizează și corectează baia, se reduc adausurile de agent de luciu, se tratează cu pudră de zinc după ce se verifică instalația de depunere a zincului.

Depunerile arse în zonele de mari densități de curent, apar dacă densitatea de curent este prea mare, conținutul în zinc prea mic, agitare insuficientă, temperatura scăzută (>15 °C) sau conținut în acid boric al băii este prea mic (la băile cu potasiu).

Depunerile pătate sau negre după pasivare alb-albastră indică o poluare cu Fe și în acest caz baia se tratează cu apă oxigenată și se filtrează. Dacă poluarea este cu Cu, Pb sau Cd, se tratează cu pudră de zinc sau se face electroliza selectivă. La o pasivare poluantă, se înlocuiește baia.

Lipsa de aderență și bășici, se datorează unei pregătiri inadecvate a suprafeței, unui exces de agent de luciu, sau unei poluări organice cu uleiuri sau substanțe străine. Acțiunea de corecție constă în verificarea etapelor de degresare, decapare și spălare înaintea zincării. De asemenea se verifică adausurile, se tratează cu cărbune activ și apoi se reajustează aditivii băii.

Depunerea rugoasă, se obține dacă în baie sunt particule solide în suspensie provenind mai ales din anozii. Prin urmare se verifică și se ameliorează filtrarea, se verifică sacii anodici, se ajustează densitatea de curent anodică și se verifică spălarea înainte de zincare.

Depunerile neuniforme sau striate, sunt urmarea unei pregătiri inadecvate a suprafeței, a spălării insuficiente după zincare, sau a poluării organice. Se verifică în acest caz degresarea, decaparea

și spălările înainte de zincare, sau se utilizează spălări multiple în cascadă, agitate cu aer.

Dacă în baia de zincare **crește concentrația în zinc**, este posibil ca suprafața anodică să fie prea mare și se acționează la reducerea suprafeței anodice din zinc (se vedează parțial coșurile anodice). Se va corecta excesul de clorură liberă și pH-ul (care este prea mic în acest caz).

Concentrația în zinc se diminuează, la o suprafața anodică insuficientă (saci anodici colmatați), concentrație de clorură liberă prea joasă sau pH prea ridicat. Pentru remediere se mărește suprafața anodică din zinc, se adaugă clorură, se corectează pH-ul și acidul boric și se curăță sacii anodici.

Consumul excesiv de aditivi se înregistrează la o temperatură prea mare față de cea indicată de tehnologie, un început de poluare metalică, poluare organică, sau adaosuri neechilibrate de aditivi.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Anghel, M., *Protecția anticorrosivă prin zincare termică*. Editura tehnică, București, 1992.
- [2] Haarmann R., *Rezistența la coroziune a produselor metalice protejate cu zinc pus prin cufundare*, Rev. „Stahl Beratungsstele fur Stahlverwendung”, nr. 400/1977.
- [3] Hohmeier, D., Merian, J., *Galvanizing of silicon containing steels* - 19th International Conference, Berlin, 2000.
- [4] Katzung, A, Riting, R., *Determinarea aderenței acoperirilor cu zinc termic - Institutul pentru construcții din oțel*, Berlin, 1984.
- [5] Porter, F., *Zinc Handbook - Properties, Processing, and Use in Design* – Cap. „Hot dip galvanized Coatings” by the ASM Committee on Hot Dip Galvanized Coatings - Marcel Dekker, Inc., New York-Basel-Hong Kong, 1995.

Conf.Dr.Ing. Florentina CZIPLE
Universitatea "Eftimie Murgu" Reșița, membru AGIR
e-mail: f.cziple@uem.ro
Șef lucr.Dr.Ing. Lenuța SUCIU
Universitatea "Eftimie Murgu" Reșița, membru AGIR
e-mail: l.suciu@uem.ro