

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240417**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430035**

(51) Int.Cl.
C23C 2/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **24.05.2019**

(54) **Sposób nakładania powłok cynkowo-aluminiowych metodą ciągłą
na stalowe pręty zbrojeniowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.11.2020 BUP 25/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.03.2022 WUP 13/22

(73) Uprawniony z patentu:
REMIX SPÓŁKA AKCYJNA, Świebodzin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JACEK SIPA, Sulechów, PL
ŁUKASZ KUBIK, Nowe Kramsko, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Jerzy Łuczak

PL 240417 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nakładania powłok cynkowo-aluminiowych metodą ciągłą na stalowe pręty zbrojeniowe, mający zastosowanie do pokrywania prętów, szczególnie stosowanych w budownictwie warstwami cynkowo-aluminiowymi.

Pręty zbrojeniowe stanowią szczególną grupę prętów okrągłych. Produkowane są one w celu zapewnienia wytrzymałości na rozciąganie konstrukcjom betonowym poddawanych obciążeniom gnącym. Kruchość osnowy betonowej nie zapewnia znacznej wytrzymałości na naprężenia gnące, dlatego rolę elementów przejmujących obciążenia poprzeczne przejmują stalowe pręty zbrojeniowe. Elementy te produkowane są w zakresie średnic od 6 do 32 mm. Wyroby walcowane na gorąco o średnicach od około 5 do 12 mm mogą być transportowane w zwojach, natomiast wykonywane w wyższym zakresie średnic konfekcjonowane są w wymiarach hutniczych jako pręty proste. Zwykle, aby poprawić przyczepność betonu do prętów, wykonuje się na ich powierzchni żebra w procesie walcowania na gorąco. Zbrojenie pracuje w bardzo trudnych warunkach korozyjnych, zarówno podczas tworzenia konstrukcji betonowej jak i jej eksploatacji w naturalnym środowisku pracy. Korozyjne zużycie powoduje ograniczenie jej żywotności, a także możliwość wystąpienia zagrożenia katastrofą budowlaną. Obecnie najczęściej – oprócz, **powłok epoksydowych** – jako zabezpieczenie przed korozją stali zbrojeniowej w betonie stosuje się zanurzeniowe **powłoki cynkowe**. Ochrona zbrojenia w betonie przy pomocy zanurzeniowych powłok metalowych przed korozyjnym oddziaływaniem środowiska jest na świecie popularnym sposobem bezpośredniej ochrony prętów zbrojeniowych. W tym procesie na powierzchni wyrobu formowana jest cienka warstwa cynku (stopu cynku) na podłożu faz międzymetalicznych. Dzięki tej warstwie powłoka cynkowa jest dyfuzyjnie związana z podłożem, co stanowi gwarancję jej przyczepności i trwałości. Zabezpieczone powłoką cynkową zbrojenie najpowszechniej wykorzystuje się do budowy infrastruktury transportowej (mostów, wiaduktów, tuneli) głównie ze względu na stosowanie w okresie zimowym środków odladzających. Ocynkowaną stal stosuje się również w nabrzeżnych i morskich konstrukcjach betonowych (platformach wiertniczych, molach, falochronach) ze względu na zagrożenie korozją powodowaną przez chlorki pochodzące z wody morskiej. Ten rodzaj zabezpieczenia stali dobrze sprawdza się również w tzw. konstrukcjach wysokiego ryzyka w agresywnych korozyjnie środowiskach zakładów przemysłowych (kominach, silosach). Silnie przylegająca do stali zbrojeniowej powłoka cynkowa tworzy w środowisku cieczy porowej (występującej jako pozostałość po wodzie zarobowej użytej w trakcie wykonywania mieszanki betonowej oraz występującej w wyniku absorpcji wilgoci z powietrza) ogniwo galwaniczne złożone z dwóch stykających się metali Zn i Fe zanurzonych w elektrolicie. Cynk jest metalem, który ma niższy potencjał elektrochemiczny od żelaza. Warstewka cynku na stali zbrojeniowej o niższym od żelaza potencjale powoduje, że z chwilą utraty szczelności lub przebicia powłoki cynkowej przez jony chlorkowe, zbrojenie chronione jest protektorowo przed korozją. Anodą w układzie Zn-Fe jest cynk, dlatego kationy Zn^{2+} przechodzą do roztworu porowego betonu, aż do wyczerpania „zapasów” tego metalu. Powłoka cynkowa na powierzchni stalowego zbrojenia do momentu uszkodzenia (przebicia) – izoluje pręt zbrojeniowy od wpływów środowiska. Po uszkodzeniu i odsłonięciu dostępu do powierzchni podłoża stalowego, powłoka cynkowa jako anoda roztwarza się elektrochemicznie przez długi czas uniemożliwiając korozję stalowych prętów w betonie. Okres użytkowania konstrukcji żelbetowej zbrojonej stalą bez powłoki podzielono umownie na trzy etapy. Etap pierwszy, który stanowi miarę trwałości żelbetu, kończy się z chwilą inicjacji procesów korozyjnych na powierzchni zbrojenia. Etap drugi i trzeci – to kolejno rozwój korozji oraz pękanie i odpadanie otulenia. Te dwa etapy można określić jako etap propagacji korozji. Takie przedstawienie procesu pozwala wykazać korzystne efekty w postaci wydłużenia trwałości żelbetu po zastosowaniu procesu cynkowania stalowego zbrojenia. W tym przypadku w betonie wyróżnić można także trzy etapy degradacji konstrukcji żelbetonowej: inicjację, ochronę i propagację.

Etap 1 – czyli czas inicjacji korozji – dzięki powłoce cynkowej jest dłuższy niż w przypadku stali bez powłoki. Wynika to z faktu, że symptomy rozwoju korozji cynku ujawniają się, gdy proces karbonatyzacji otulenia neutralizuje ciecz porową, zmniejszając wartość pH poniżej 11,4. W przypadku stali bez powłoki cynkowej korozja zbrojenia następuje już na poziomie pH = 11,8. Jednocześnie powłoka cynkowa ulega degradacji korozyjnej przy powyżej dwukrotnie wyższym stężeniu granicznym chlorków w betonie, niż niezabezpieczone powłoką cynkową zbrojenie.

Podczas etapu 2 – czyli w fazie ochrony zbrojenia, koroduje sama powłoka cynkowa, natomiast stal zbrojeniowa pozostaje nienaruszona, bowiem żelazo stali zbrojeniowej wraz z cynkiem w środowisku cieczy porowej tworzą ogniwo galwaniczne, w którym cynk jest roztwarzany jako metal bardziej

elektroujemny. Należy oczekiwać ponadto, że cynk będzie zabezpieczać odsłoniętą stal zbrojeniową w odległości co najmniej 8 mm (badania prowadzono w betonie o $w/c = 0,8$ wystawionym na działanie mgły solnej). Jednocześnie produkty korozji cynku mają mniejszą objętość niż produkty korozji żelaza, dlatego też na etapie ochrony zbrojenia otulenie betonowe zasadniczo nie ulega widocznym uszkodzeniom w wyniku pojawiających się naprężeń rozciągających co sprawia, że do końca etapu 2 stal zbrojeniowa, pomimo korozji powłoki cynkowej pozostaje nieuszkodzona. Zgodnie z Eurokodem 2 oznacza to, że miarą trwałości konstrukcji żelbetowej z ocynkowanym zbrojeniem jest suma dwóch pierwszych etapów degradacji: inicjacji i ochrony (zbrojenia).

W etapie 3 – czyli propagacji korozji, w przypadku stali ocynkowanej koroduje dalej powłoka cynkowa i jednocześnie rozwijają się procesy korozyjne chronionej wcześniej przez tę powłokę stali zbrojeniowej. Ponieważ poziomy graniczne pH oraz stężenia chlorków dla stali ocynkowanej istotnie przekraczają wartości graniczne dla stali nieocynkowanej, to z chwilą inicjacji korozji stalowego zbrojenia przebieg procesów korozyjnych może być dość intensywny. Powstające obok produktów korozji cynku produkty korozji żelaza (rdza), gromadząc się w porach betonu, generują naprężenia rozciągające w otuleniu. Ich skutkiem są stopniowe zarysowania i spękania, a w konsekwencji odpajanie i odpadanie fragmentów otulenia.

Metaliczną powłokę cynkową na powierzchni zbrojenia uzyskuje się w technologii cynkowania zanurzeniowego HDG (Hot-Dip Galvanizing), która polega na zanurzeniu na określony czas stali zbrojeniowej w stopionym cynku o temperaturze 435–460°C. Proces cynkowania składa się z trzech głównych etapów: mechanicznego lub/i chemicznego przygotowania powierzchni zbrojenia, obróbki w topniku oraz wytworzenia powłoki cynkowej. W pierwszym etapie przeprowadza się obróbkę wstępną zbrojenia, polegającą na usuwaniu zanieczyszczeń, odtłuszczaniu, trawieniu i płukaniu. W następnym etapie wykonuje się topnikowanie, które ma na celu ostateczne przygotowanie powierzchni stali przed cynkowaniem (m.in. usuwanie tlenków po trawieniu). Końcowy etap procesu polegający na wytworzeniu powłoki cynkowej uzyskuje się w wyniku zanurzenia stali zbrojeniowej w stopionym cynku. Czas zanurzenia zbrojenia w kąpeli cynkowej zwykle mieści się w granicach 1,5–5 minut. W kąpeli następuje przyrost grubości powłoki. Jest ona zależna od czasu zanurzenia oraz zawartości krzemu w stali i zazwyczaj mieści się w przedziale 50–300 μm . Powłoka cynkowa nie powinna być jednak cieńsza niż 80 μm . W technologii HDG na powierzchni zbrojenia w trakcie procesu cynkowania mogą powstać cztery fazy stopowe powłoki metalicznej o różnych zawartościach cynku i żelaza. Pierwsza od strony powierzchni stali zbrojeniowej warstwa gamma jest najcieńsza oraz najtwardsza i zawiera 75% cynku oraz 25% żelaza. Druga warstwa – delta składa się z 90% Zn i 10% Fe, natomiast trzecia warstwa kryształów słupkowych – zeta, ma 94% Zn i 6% Fe. Ostatnia, czwarta warstwa powłoki metalicznej na zbrojeniu jest najbardziej miękka i w 100% zawiera czysty cynk. Nie wszystkie powłoki cynkowe składają się z czterech opisanych wyżej warstw. W zależności od struktury stali, a także od warunków technologicznych procesu cynkowania, na powierzchni zbrojenia mogą powstać dwie lub nawet tylko jedna warstwa powłoki cynkowej. Pręty żebrowane o mniejszych średnicach mają zazwyczaj grubszą powłokę czystego cynku. Wynika to z szybszego schładzania cienkich żeberek oraz mniejszych odległości między nimi, niż w przypadku prętów o większych średnicach. Wymagania techniczne dotyczące cynkowania zbrojenia zamieszczono w amerykańskich przepisach normowych ASTM A-767/A-767M oraz ASTM A-123/A-123M. Technologia HDG została również unormowana w Australii, Nowej Zelandii, Kambodży, Francji, Niemczech, Indiach, Włoszech, RPA, Szwecji i Wielkiej Brytanii. Ujednolicone międzynarodowe przepisy dotyczące cynkowania zbrojenia zostały opublikowane w normie ISO 14657:2005.

Stosowanie zabezpieczania zbrojenia powłokami cynkowymi wiąże się z pewnymi ograniczeniami. Jednym z głównych problemów jest niebezpieczeństwo uszkodzenia powłok podczas układania zbrojenia w deskowaniu, a także przycinania, odginania lub spawania prętów zbrojeniowych na budowie. Badania wykazują, że optymalna grubość powłoki cynkowej na zbrojeniu zapewniająca odporność na uszkodzenia mechaniczne powinna się mieścić w granicach 80–120 μm .

Cynkowanie prętów zbrojeniowych w celu zastosowania ich w konstrukcjach żelbetowych podlega pewnym ograniczeniom w procesie ich wykonawstwa. W pewnym uproszczeniu można stwierdzić, że zaleca się wykonywać (ciąć, łączyć) konstrukcje zbrojenia z ocynkowanych elementów, a nie cynkować je po zabiegach ich przeróbki plastycznej. Powodem tych wskazań jest konieczność eliminowania ryzyka związanego z możliwością wystąpienia podczas cynkowania zjawiska LME (liquid metal embrittlement), czyli pękania stali w kontakcie z kąpielą cynkową. Zjawisko to występuje wówczas kiedy jednocześnie wystąpi spiętrzenie naprężeń w cynkowanym materiale w kąpeli o odpowiednich właściwościach powierzchniowych. Źródłem wspomnianych naprężeń może być sam materiał, w którym istnieją

one w wyniku jego przeróbki plastycznej lub obróbki cieplnej. Kształtowanie konstrukcji zbrojenia metodami obróbki plastycznej np. gięcia na zimno jest powodem miejscowego wprowadzania jeszcze wielokrotnie wyższych naprężeń. Skład chemiczny materiałów na pręty zbrojeniowe sprzyja generowaniu naprężeń w obu przedstawionych przypadkach. Można zatem stwierdzić, że korzystniej jest poddawać procesowi cynkowania materiał w stanie dostawy, a następnie z niego wykonywać konstrukcje zbrojące.

Metalizacja zanurzeniowa elementów długich wymaga stosowania wanien o dużej pojemności. Zanurzany poziomo pręt zbrojeniowy o długości 12 m podczas cynkowania podlega odkształceniom, co stwarza konieczność jego prostowania. Korzystniej jest proces cynkowania prowadzić w urządzeniu, które pozwala na metalizację prętów z dużymi prędkościami, zapewniając krótki czas kontaktu elementu z kąpielą metalizacyjną. Urządzenie składa się z pieca z wanną do podgrzewania i przetrzymywania ciekłego metalu. Za pomocą pompy jest on przemieszczany do wanny znajdującej się w górnej części urządzenia, połączonej z tzw. rynną oblewającą. W rynnie tej przemieszczany jest metalizowany wyrób. Jego powierzchnia powinna być odpowiednio przygotowana (oczyszczona), a często dodatkowo podgrzana przed procesem metalizacji. Część ciekłego metalu, która wyleje się z rynny oblewającej, a także ilość zużyta w procesie metalizacji uzupełniana jest za pomocą pompy z dolnej wanny o dużej pojemności. Grubość powłoki regulowana jest za pomocą tzw. „noża powietrznego”. Zarówno podgrzewanie wyrobu metalizowanego, jak i sam proces metalizacji odbywają się w atmosferze obojętnej lub redukującej. Proces metalizacji jest najczęściej realizowany jako końcowa operacja procesu wytwarzania rur zgrzewanych, ciągnięcia drutów lub tym podobnych procesów i przebiega z dużą wydajnością. W procesie metalizacji istnieje możliwość stosowania różnych metali powłokotwórczych, takich jak: cynk, aluminium i stopy tych metali, po wymianie kąpieli.

Urządzenie pozwala na metalizację z dużymi prędkościami. Budowa powłok podobna jest do uzyskiwanych w procesie ciągłym cynkowania i charakteryzuje się cienką warstwą faz międzymetalicznych Fe-Zn oraz ukształtowaną tzw. „nożem powietrznym” grubą warstwą zewnętrzną. Taka budowa powłoki jest korzystna dla wyrobów przeznaczonych do kształtowania metodą przeróbki plastycznej.

Stal używana do produkcji prętów zbrojeniowych w środowisku betonów wykazuje niewielką szybkość korozji z uwagi na alkaliczne środowisko ich pracy. Wnikanie wilgoci oraz chlorków z atmosfery do eksploatowanej, zbrojonej konstrukcji betonowej a także tzw. „kwaśne deszcze” zmieniają charakter środowiska na kwaśny, powodując korozję stali, w wyniku której powstają tlenki żelaza. Cała reakcja przebiega ze wzrostem objętości produktów korozji, co może być przyczyną utraty wytrzymałości elementów żelbetonowych. W warunkach korozji elektrochemicznej cynk stanowiący zewnętrzną warstwę powłoki ulega dużo wolniejszej degradacji niż chroniony stop żelaza i stanowi barierę oddzielającą powierzchnię wyrobu od środowiska korozyjnego. Dodatkowo podczas uszkodzenia powłoki, cynk zabezpiecza protektorowo podłoże dzięki niższej wartości potencjału elektrochemicznego, umożliwiając nawet kilkudziesięcioletnią ochronę wyrobów.

Zabezpieczone powłoką cynkową zbrojenie najpowszechniej wykorzystuje się do budowy infrastruktury transportowej (mostów, wiaduktów, tuneli), głównie ze względu na stosowanie w okresie zimowym środków odladzających. Ocynkowaną stal stosuje się również w nabrzeżnych i morskich konstrukcjach betonowych (platformach wiertniczych, molach, falochronach) ze względu na zagrożenie chlorkami pochodzącymi z wody morskiej. Ten rodzaj zabezpieczenia stali dobrze sprawdza się również w tzw. konstrukcjach wysokiego ryzyka w agresywnych korozyjnie środowiskach zakładów przemysłowych (kominach, silosach). Ciekawym przykładem zastosowania ocynkowanego zbrojenia w konstrukcji betonowej jest największy na świecie zegar słoneczny w Singleton (Australia). Konstrukcja została wzniesiona w 1988 r. z okazji obchodów 200-lecia Australii. Zegar słoneczny ma 14,6 m długości i 7,92 m wysokości. Do jego wykonania zużyto 30 ton betonu oraz 2,5 km ocynkowanej stali zbrojeniowej. Innym przykładem zastosowania ocynkowanego zbrojenia są żelbetowe okładziny oceanicznych wylotów kanałów ściekowych w Sydney. Wydrążono trzy tunele głębinowe (North Head, Bondi i Malabar) wzdłuż nadmorskich klifów i dna morskiego na odległość 3 km od lądu. Wewnętrzne okładziny tych tuneli (kanałów) wykonano z prefabrykatów i betonu monolitycznego, w obu przypadkach zbrojonych stalą ocynkowaną.

Poprawa właściwości ocynkowanych prętów zbrojeniowych może być osiągnięta poprzez zastosowanie w procesie cynkowania stopu z dodatkiem glinu. Przykładowo, dodanie 5% wagowych glinu powoduje powstanie stopu o niższej temperaturze topnienia (punkt eutektyczny przy 382°C), który wykazuje ulepszone właściwości odprowadzania cieczy w porównaniu do czystego cynku. Ponadto powłoki ocynkowane wytwarzane z tego stopu cynku z glinem mają większą odporność na korozję, lepszą odkształcalność i są łatwiejsze do malowania w porównaniu z konwencjonalną powłoką cynkową, to

jest utworzoną z czystego cynku. Powłoki cynkowo-aluminiowe łączą właściwości pasywne hamowania korozji ze znaczącą poprawą odporności korozyjnej. Należy jednak zaznaczyć, że stopy o wysokiej zawartości glinu w procesie cynkowania mają tendencję do gwałtownego tworzenia zwiększonych ilości faz międzymetalicznych cynku i żelaza, co powoduje utratę właściwości technologicznych kąpielii metalizacyjnej. Zjawisko to prowadzi do powstawania bardzo grubych, niekontrolowanych i szorstkich powłok. Kąpiele stopów Zn-Al o wysokiej zawartości glinu wykazują także niekorzystne właściwości związane ze zwilżalnością, wynikające prawdopodobnie z powodu większego napięcia powierzchniowego niż w przypadku czystego cynku. Są powodem powstawania w procesie cynko-aluminiowania obszarów niepokrytych powłoką. W związku z tym, w przemyśle cynkowania stali nadal pozostaje wiele problemów technicznych, które muszą być rozwiązane. Ponadto występują również problemy specyficzne dla cynkowania długich wyrobów stalowych. Stopiony stop Zn+5%Al nie powinien być używany z większością topników konwencjonalnie stosowanych w cynkowaniu. Ograniczenie to doprowadziło do wykorzystania procesów z „dwoma etapami zanurzania”, w których po zanurzeniu w tradycyjnej kąpieli cynkowej następuje cynkowanie w stopie Zn+5%Al. Dla właściwego cynkowania prętów zbrojeniowych stopem cynk-glin lub cynk-glin-magnez trzeba stosować technologię z dwoma etapami zanurzania, to jest w której najpierw długi wyrób stalowy zanurzany jest w kąpieli cynkowej, a następnie powleczone cynkiem pręt zbrojeniowy zanurzany jest w kąpieli stopu cynk-glin lub cynk-glin-magnez. W tej technologii z dwoma etapami zanurzania, na właściwie oczyszczonej chemicznie i pokrytej topnikiem stali wytwarzana jest w pierwszej kąpieli powłoka cynkowa. Ta powłoka wykazuje typową budowę z faz międzymetalicznych Fe-Zn w warstwie przejściowej i prawie czystego cynku na powierzchni. Gdy ocynkowany długi wyrób stalowy wprowadzony zostanie do drugiej kąpieli zawierającej stopiony stop Zn+5%Al, powłoka cynkowa przekształci warstwę z faz międzymetalicznych Zn-Fe w fazy międzymetaliczne Al-Fe(Zn). Podczas wyciągania prętów z kąpieli na ich powierzchni krystalizuje warstwa stopu Zn-Al.

Wiadomym jest, że dodanie magnezu do bogatej w glin kąpieli do cynkowania na bazie cynku dodatkowo zwiększa odporność na korozję, zwłaszcza w środowisku solanki. Wiadomo jednak również, że dodatek magnezu w kąpieli ze stopu cynku może zmniejszyć odporność na pękanie utworzonej powłoki. Jednocześnie dodatek magnezu zwiększa tworzenie się zanieczyszczeń lub popiołów na powierzchni kąpieli cynkowej.

W patencie JP 2007321214 przedstawiono sposób kontroli kąpieli w procesie powlekania stopem Zn-Al w dwóch kąpielach, gdzie w powlekaniu stopem Zn-Al. Stal jest zanurzana w pierwszej kąpieli cynkowania ogniowego i jest następnie zanurzony w drugiej gorącej kąpieli galwanicznej Zn-Al, tak aby utworzyć powłokę galwaniczną ze stopu Zn-Al o wysokiej odporności na korozję na powierzchni stali, dzięki której ilość Zn przeniesiona z pierwszej kąpieli do drugiej kąpieli jest ograniczona, wzrost cieczy w kąpieli i zmniejszenie stężenia Al w drugiej kąpieli są ograniczone, ponadto można również ograniczyć redukcję cieczy w kąpieli w pierwszej kąpieli. Uzyskuje się oszczędność materiałów i zwiększa się współczynnik roboczy pokrycia. Technologia jest ulepszona, dzięki czemu zwiększa się opłacalność procesu: Kąpiel do cynkowania ogniowego ma skład zawierający wagowo 0 do 0,05% Ni, 0,001 do 0,01% Al i 0,005 do 1,95% Bi, a resztę Zn z nieuniknionymi zanieczyszczeniami, a w pierwszej kąpieli Grubość warstewki galwanizacyjnej utworzonej na powierzchni stali jest zmniejszana, a w drugiej kąpieli zmniejszane jest wprowadzanie Zn do drugiej gorącej kąpieli galwanicznej Zn-Al.

W patencie USA nr US6153314, kąpiel cynkowa, która jest szczególnie przydatna do cyklicznego cynkowania wyrobów stalowych, których zawartość krzemu nie jest pewna, zawiera 1–5% wag. cyny, 0,01–0,1% wag. niklu, ołowiu stężenie aż do nasycenia i co najmniej jeden produkt w postaci glinu, wapnia lub magnezu, przy czym reszta to cynk dowolnej jakości, od przetopionego złomu do cynku SHG.

Ujawniony w opisie patentowym CN103741085 sposób cynkowania ogniowego rur stalowych o wysokiej wytrzymałości obejmuje następujące etapy: 1) umieszczenie stalowej rury w wodnym roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu 30–35% przez 2,5–3,5 h w 50–55°C; 2) następnie umieszczenie stalowej rury w wodnym roztworze kwasu solnego o stężeniu 10–15% na 1,5–2,5 h; 3) następnie umieszczenie stalowej rury w wodnym roztworze środka pomocniczego do galwanizacji o stężeniu 60–65% i wartości pH 1–2 na 4–5 min w temperaturze 40–45°C, w którym środek pomocniczy do galwanizacji wytwarza się z 10–15 części masowych chlorku cynku, 2–4 części chlorku amonu i 1–2 części środka zwilżającego powierzchnię; 4) następnie wykonanie procesu cynkowania ogniowego na stromej rurze w temperaturze 550–560 st. C, w której do roztworu cynku do cynkowania dodaje się stop składający się z 0,08–0,09% wagowych niklu, 0,07–0,08% wag. renu, 0,05–0,06% wag. bizmutu i 0,03–0,04% wag. glinu; oraz 5) wyciągnięcie stalowej rury z roztworu cynku, jednocześnie przedmuchując stalową

rurę chlorkiem amonu i pośrednio zanurzenie stalowej rury w wodzie o temperaturze 10–15°C w celu szybkiego schłodzenia. Dzięki zastosowaniu dostarczonej metody cynkowania ogniowego dla rur ze stali o wysokiej wytrzymałości, przygotowane rury ze stali o wysokiej wytrzymałości są ciągłe i integralne w warstwie cynku, jednorodne kolorystycznie i silnie przylegające do warstwy cynku, oraz pośrednio zanurzenie stalowej rury w wodzie o temperaturze 10–15°C w celu szybkiego schłodzenia. Dzięki zastosowaniu dostarczonej metody cynkowania ogniowego dla rur ze stali o wysokiej wytrzymałości, przygotowane rury ze stali o wysokiej wytrzymałości są ciągłe i integralne w warstwie cynku, jednorodne kolorystycznie i silnie przylegające do warstwy cynku.

Istota wynalazku, którym jest sposób nakładania powłok cynkowo-aluminiowych metodą ciągłą na stalowe pręty zbrojeniowe poprzez przeciąganie pręta przez urządzenie do metalizacji zanurzeniowej, poddanego uprzednio jednemu lub większej liczbie procesów obróbki powierzchniowej wybranych z procesów odtłuszczania alkalicznego, płukania, trawienia i suszenia a także topnikowania, polega na tym, że pręt podgrzany do temp. 150°C do 220°C przemieszcza się co najmniej jeden raz przez kąpiel o składzie od 0,002 do 0,005% wagowych glinu, od 0,04 do 0,06% wagowych niklu, 0,1% bizmutu oraz od 98,8% do 99,3% cynku, a następnie przez kąpiel o składzie zawierającym 4–6% aluminium, reszta cynk i dodatki stopowe.

Korzystnym jest, gdy pierwsza kąpiel odbywa się w temperaturze ciekłego cynku w granicach od 440 do 560°C.

Korzystnym jest, gdy druga kąpiel odbywa się w temperaturze ciekłego stopu Zn+5%Al w granicach od 390 do 560°C.

Korzystnym jest, gdy zarówno podgrzewanie wyrobu metalizowanego, jak i sam proces metalizacji odbywają się w atmosferze obojętnej lub redukującej.

Korzystnym jest też, gdy szybkość przeciągania prętów zbrojeniowych przez kąpiel w urządzenie do metalizacji zanurzeniowej zawiera się w granicach od 1 do 60 m/min.

Również korzystnym jest, gdy pręt zbrojeniowy przeznaczony do przeciągania przez urządzenie do metalizacji zanurzeniowej z rynną oblewającą stanowi odcinek.

Szczególnie korzystnym jest, gdy pręt zbrojeniowy przeznaczony do przeciągania przez urządzenie do metalizacji zanurzeniowej z rynną oblewającą stanowi wyrób ciągły.

Poza tym korzystnym jest, gdy chłodzenie pręta po procesie metalizacji odbywa się w natrysku wodnym.

Opis wynalazku

Celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie ekonomicznie i technicznie udoskonalonego procesu cynko-aluminiowania długich wyrobów stalowych, takich jak (ale nie wyłącznie) pręty zbrojeniowe. Nieoczekiwanie stwierdzono, że poprzez przeciąganie prętów zbrojeniowych lub innego wyrobu stalowego z wykorzystaniem urządzenia do metalizacji zanurzeniowej z rynną oblewającą, możliwe jest wytwarzanie w sposób ciągły lub okresowy metalowych powłok cynkowo-aluminiowych bardziej jednorodnych, gładszych i pozbawionych miejsc niepokrytych powłoką. W niniejszym wynalazku w podwójnym etapie metalizacji na gorąco stosowane będą stopy cynku oraz stopy cynk-glin o dowolnym dogodnym składzie.

Ponadto stwierdzono (nieoczekiwanie), że w wyniku tak prowadzonego procesu można otrzymać pręty zbrojeniowe bez odkształceń i konieczności prostowania, z wybranymi metalowymi powłokami ochronnymi, wytworzonymi w ekonomicznych warunkach. Jako kąpiel powłokotwórczą możliwe jest stosowanie kąpeli cynku zawierającej mniej niż 0,005% Al, od 0,04 do 0,06% Ni, i 0,1% Bi jako kąpeli do cynkowania. Kąpiel cynkowo-aluminiowa winna zawierać dodatek od 4 do 6% glinu.

Proces metalizacji zanurzeniowej, to jest: cynkowania i cynko-aluminiowania musi być poprzedzony oczyszczaniem powierzchni prętów zbrojeniowych – długiego wyrobu stalowego przed etapem topnikowania. W obróbce powierzchniowej stali znane są różne metody uzyskiwania pożądanego stopnia czystości powierzchni. Określono także wzorce stopnia czystości wymagane dla różnych technologii wytwarzania powłok. Standardowe techniki chemicznej obróbki powierzchni obejmują odtłuszczanie alkaliczne, płukanie, trawienie silnym kwasem, a następnie topnikowanie i suszenie. Odtłuszczanie alkaliczne można prowadzić w wodnym roztworze alkalicznym wodorotlenku sodu lub potasu, zawierającego dodatkowo polifosforan sodu, węglan sodu lub krzemiany jako wypełniacze, jak również jeden lub

większą liczbę różnych środków powierzchniowo czynnych. Skuteczność alkalicznego odtłuszczenia zależy od temperatury w jakiej prowadzone jest odtłuszczenie oraz od czasu jego trwania.

Temperatura odtłuszczenia alkalicznego zawierać się może od 40°C do 65°C, a czas procesu od około 1 do 60 sekund lub do 30 sekund, w zależności od temperatury odtłuszczenia. Korzystnym może być intensyfikacja procesu przez energię ultradźwięków.

Po procesie odtłuszczenia zwykle pręty zbrojeniowe są płukane i poddawane obróbce trawieniem, a następnie ponownie są płukane. Na przykład pręt zbrojeniowy jest trawiony poprzez zanurzenie w kąpeli wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego lub kwasu siarkowego lub innych mocnych kwasów, lub też ich mieszanin w odpowiednich proporcjach. Dobór stosowanego kwasu do trawienia zależy w szczególności od rodzaju stali węglowej, z której wykonany jest długi pręt zbrojeniowy oraz od parametrów procesu trawienia. Zwykle trawienie przebiega w wodnym roztworze kwasu chlorowodorowego o stężeniu od około 5% wagowych do 18% wagowych i w temperaturze w zakresie od około 15°C do 60°C. Aby zapobiec nadmiernemu trawieniu, należy wprowadzić do kąpeli trawiącej inhibitor korozji w ilościach od 0,02 do 1,0% wagowego. Trawienie może być prowadzone przez zanurzenie lub/i przemieszczanie prętów do zbiornika trawiącego zawierającego kąpiel trawiącą. Można również intensyfikować proces trawienia przez mechanicznie lub ultradźwiękowe mieszanie kąpeli, trawienie elektrolityczne. Pręt stalowy może także być poddany śrutowaniu po alkalicznym odtłuszczeniu a przed trawieniem. Pozwoli to na znaczne skrócenie czasu trawienia. Natychmiast, po trawieniu stalowy pręt zbrojeniowy zanurzany jest w kąpeli topnikowej zawierającej mieszaninę chlorku cynku i chlorku amonu na czas kilku sekund w odpowiedniej temperaturze i jest następnie suszony. Suszenie może być przeprowadzane poprzez przemieszczanie w sposób ciągły długiego wyrobu stalowego poddanego topnikowaniu przez piec z atmosferą powietrza, na przykład z wymuszonym strumieniem powietrza, w którym jest podgrzewany w temperaturze suszarki powietrznej równej od około 220°C do 300°C aż powierzchnia długiego wyrobu stalowego wykazuje temperaturę w zakresie od 170°C do 200°C. Można to osiągnąć na przykład poprzez prowadzenie etapu suszenia za pomocą indukcyjnego układu grzewczego lub układu grzewczego wykorzystującego promieniowanie podczerwone, lub obu tych procesów. Korzystne jest zastosowanie słabo redukującej atmosfery podczas procesu suszenia.

W następnym etapie procesu cynkowania, pokryty topnikiem i wysuszony długi wyrób stalowy poddawany jest procesowi przeciągania przez urządzenie do metalizacji zanurzeniowej z rynną oblewającą przez kąpiel cynkową, a następnie kąpiel Zn-Al. Czas kontaktu z ciekłym metalem w pojedynczym etapie zanurzania może być określony zależnie od przyjętych parametrów procesu zależnych od pożądanej grubości powłoki, rodzaju i gatunku stali oraz składu kąpeli do metalizacji. Podczas tego etapu procesu kąpiel do metalizacji w zależności od jej rodzaju utrzymuje się w temperaturze w zakresie od 390°C do 560°C.

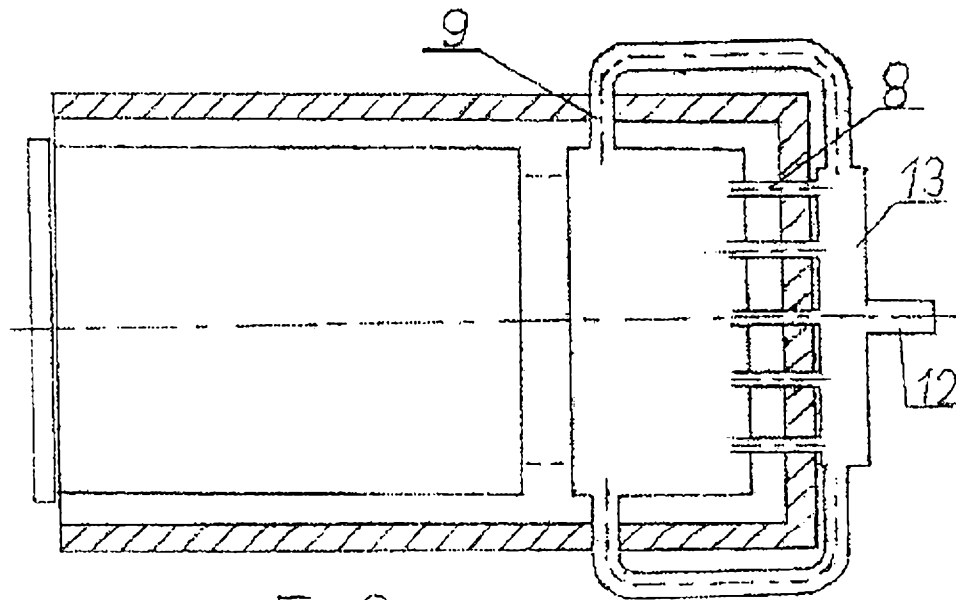
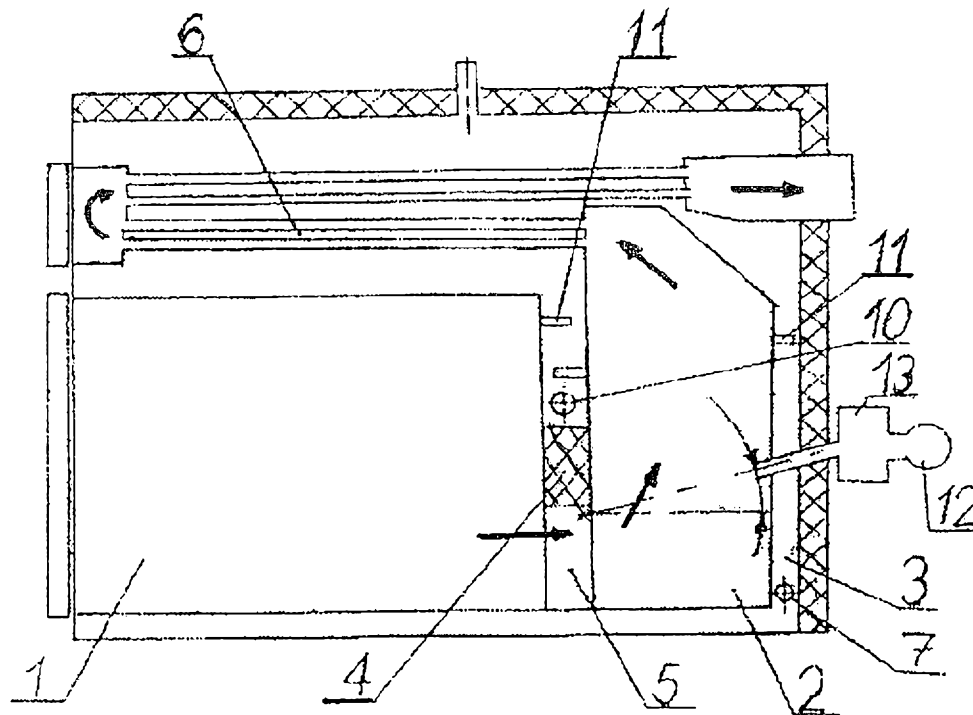
Przykład wykonania

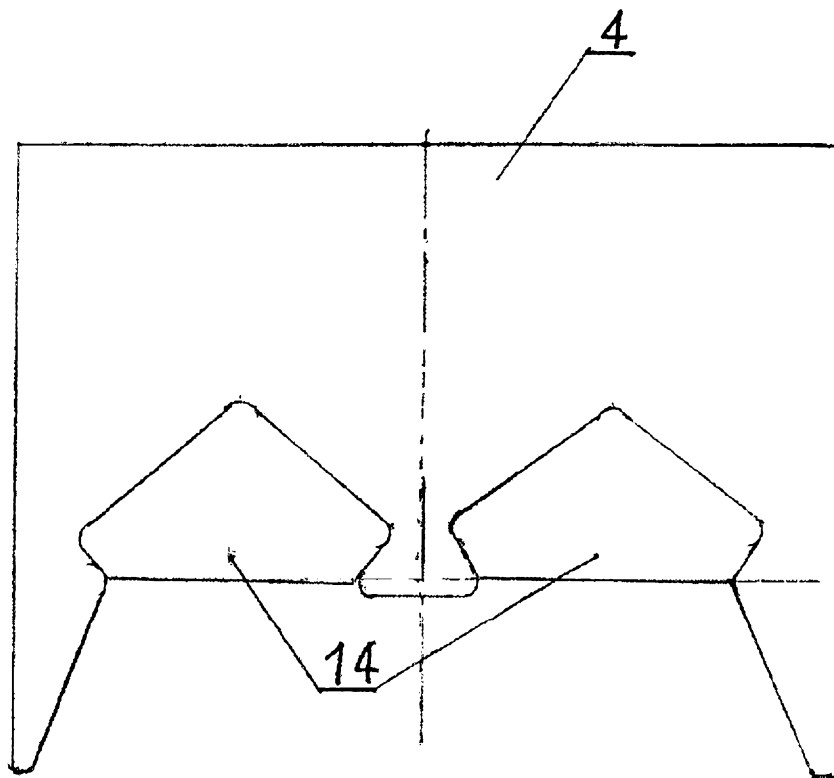
Żebrowany pręt zbrojeniowy o średnicy $\varnothing 18$ wykonany ze stali B500S został poddany następującej obróbce: indywidualnemu odtłuszczeniu alkalicznemu przez 180 sekund w kąpeli odtłuszczącej zawierającej 50 g/l mieszaniny alkaliów dostępnej pod nazwą handlową **DEGRASAN AI** i mieszaniki środków powierzchniowo czynnych **KEBOSOL FB** (10 g/l). Po przepłukaniu odtłuszczony pręt zbrojeniowy zanurzano w kąpeli trawiącej zawierającej 120 g/l kwasu chlorowodorowego, 10 ml/l inhibitora korozji **ADACID** 10 ml/l mieszaniny środków powierzchniowo czynnych dostępnej pod nazwą handlową **KEBOSOL FB**. Proces trawienia prowadzono w 40°C przez 60 sekund. Po przepłukaniu, odtłuszczony i wytrawiony pręt zbrojeniowy przepuszczano przez wodną kąpiel do topnikowania zawierającą 550 g/l (wagowo) 60% chlorku cynku. 40% chlorku amonu. Ten etap topnikowania prowadzono w 72°C przez 30 sekund. Poddany topnikowaniu pręt zbrojeniowy następnie suszono, aż jego powierzchnia osiągnęła 120°C. W końcu wprowadzono do kąpeli (rynny oblewającej) wykorzystując stop cynku zawierający 0,005% wagowych glinu, 0,05% wagowych niklu i 0,1% wagowych bizmutu. Cynkowanie prowadzono w temperaturze 450°C, a prędkość przeciągania pręta zbrojeniowego wynosiła 10 m/min. Po procesie cynkowania pręt przeciągany jest dalej w linii prostej do kąpeli (rynny oblewającej) cynkowo-aluminiowej o temperaturze 400°C, zawierającej 5% wagowych glinu, reszta cynk i dodatki stopowe. Jakość uzyskanej powłoki ochronnej, która jest doskonale pokryta stopem cynkowo-aluminiowym, tj. wolną od wad takich jak niedocynkowania i tym podobne. Średnia ocena wynosiła 98%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nakładania powłok cynkowo-aluminiowych metodą ciągłą na stalowe pręty zbrojeniowe poprzez dwuetapowe przeciąganie pręta przez urządzenie do metalizacji zanurzeniowej, poddanego uprzednio jednemu lub większej liczbie procesów obróbki powierzchniowej wybranych z procesów odtłuszczania alkalicznego, płukania, trawienia i suszenia a także topnikowania, **znamienny tym**, że pręt podgrzany do temp. 150°C do 220°C przemieszcza się co najmniej jeden raz przez kąpiel o składzie od 0,002 do 0,005% wagowych glinu, od 0,04 do 0,06% wagowych niklu, 0,1% bizmutu oraz od 98,8% do 99,3% cynku. Kąpiel druga – cynkowo-aluminiowa – winna zawierać dodatek od 4 do 6% glinu oraz do 0,1 do 0,4% wagowych magnezu.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że pierwsza kąpiel odbywa się w temperaturze ciekłego cynku w granicach od 440 do 560°C, a druga kąpiel w stopie cynkowo-aluminiowym o temperaturze od 390 do 560°C.
3. Sposób metalizacji według zastrz. 1, w którym w procesie dwustopniowym – cynkowania a następnie cynko-aluminiowania – pręt zbrojeniowy po zakończeniu procesu cynkowania jest ocierany, lub odmuchiwany w celu usunięcia z jego powierzchni ciekłego cynku przed wprowadzeniem do kąpeli cynkowo-aluminiowej.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że szybkość przeciągania prętów zbrojeniowych przez kąpiel w urządzeniu do metalizacji zanurzeniowej z rynną oblewającą zawiera się w granicach od 1 do 60 m/min.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że pręt zbrojeniowy przeznaczony do przeciągania przez urządzenie do metalizacji zanurzeniowej z rynną oblewającą można wprowadzać jako odcinek proste lub wyrób ciągły.
6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że pręt zbrojeniowy przeznaczony do przeciągania przez urządzenie do metalizacji zanurzeniowej z rynną oblewającą stanowi wyrób ciągły.
7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że chłodzenie pręta po procesie metalizacji odbywa się w natrysku wodnym.

Rysunki



*Fig 3*