

3769/95

74110

Közzététel

Eljárás felület bevonására

Nippon Dacro Shamrock Co., Yokohama-shi, Kangawa-ken, JP

KIVONAT

A találmány szerinti eljárás felület bevonására, szolgál, ahol fémszubsztrátum felületét beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítménnyel vonják be. Az eljárás során vízzoldható kromátvegyületet és cinkport tartalmazó készítményt használnak, a bevont fémszubsztrátumot hőkezelik, és a hőkezelt, legalább 50 °C hőmérsékletű fémszubsztrátumot közvetlenül kromátvegyületet és/vagy gyantát tartalmazó folyékony készítménybe merítik, ahol a bemerítést követően második hőkezelési lépést nem alkalmaznak.

jellemző alkatrész

Ki

3769/95

25638

Közzététel

peldany

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Budapest

Eljárás felület bevonására

Nippon Dacro Shamrock Co., Yokohama-shi, Kangawa-ken, JP

Feltalálók:

NAKAZOATO Michiaki

Yokohama-shi, Kangawa-ken, JP

SUGANO Kazuaki

Yokohama-shi, Kangawa-ken, JP

A bejelentés napja: 1994. 08. 04.

Elsőbbsége: 1993. 08. 05. (5-194940, JP)

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/JP94/01291

A nemzetközi közrebocsátás száma: WO 95/04843

A találmány felület bevonására szolgáló eljárásra, közelebbről fémfelületen nagy korrózióállóságú bevonat kialakítására vonatkozik.

Fémeket, így acélt korrózió ellen védő bevonat kialakítására számos készítmény ismert. A JP 60-50 228(B) kitűnő tulajdonságokat mutató bevonat kialakítására szolgáló készítményként krómsavanhidridet és fémport, így cink- vagy alumíniumport tartalmazó, fémkorróziót gátló készítményt ismertet. Ilyen bevonó készítményként kereskedelmi forgalomban kapható a Dacrodisp kereskedelmi nevű gyártmány.

A felhasználóknak szállított Dacrodisp szokásosan krómsavanhidridből és vízből álló első komponens, valamint fémporból és kis molekulatömegű oxo-hidroxi-éterből, így propilén-glikolból álló második komponens kombinációja, amely ezenkívül viszkozitásnövelő anyagot is tartalmaz. A Dacrodisp alkalmazása során a felhasználó összekeveri az első és a második komponenst, valamint a viszkozitásnövelő anyagot, és a bevonattal védendő fémszubsztrátumra előre meghatározott mennyiségű elegyet visznek fel. Az alkalmazott mennyiség szokásosan néhány μm vastagságú bevonat kialakítását teszi lehetővé. Ezt követően a bevont fémszubsztrátumot a bevonat kialakítása céljából előre meghatározott ideig $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre hevítik.

Az így kapott bevonat sóoldatokkal szemben kitűnő korrózióállóságot biztosít, az utóbbi időben azonban igény mutatkozott nagyobb korrózióállóság iránt. Ennek az igénynek a kielégítésére a fenti, a továbbiakban első bevonási lépésként jelölt művelet után egy további, a második bevonási lépésnek

nevezett kromátozási vagy bevonási műveletet folytatnak le. Az első lépést követő második bevonási lépés biztosítja az igényelt korrózióállóságot, azonban a műveletek számát majdnem kétszeresére növeli, minthogy az első bevonási lépés bevonást, hőkezelést és hűtést foglal magában, míg a második bevonási lépés is bevonást, hőkezelést és hűtést tartalmaz. Ezáltal a kezelés időtartama és költsége jelentősen megnövekszik.

A találmány feladata a fenti nehézség megoldása és fémfelületen korrózióvédő bevonat előállítási eljárásának biztosítása csökkentett számú műveleti lépés és kisebb költségek mellett.

A fentiek alapján a találmány eljárás felület bevonására, amelynek során fémszubsztrátum felületét beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítménnyel vonjuk be. A találmány szerinti eljárás lefolytatására vízzoldható kromátvegyületet és cinkport tartalmazó készítményt használunk, a bevont fémszubsztrátumot hőkezeljük, és a hőkezelt, legalább 50 °C hőmérsékletű fémszubsztrátumot közvetlenül kromátvegyületet és/vagy gyantát tartalmazó folyékony készítménybe merítjük, ahol a bemerítést követően második hőkezelési lépést nem alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárás lefolytatása során a bemerítés időtartama legfeljebb 30 perc.

A találmány szerinti beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítmény vízzoldható kromátvegyületet és cinkport tartalmaz.

Az eljárás során vízzoldható kromátvegyületként használható krómsav, annak vízzoldható sója, így kalcium-kromát, magnézium-kromát, továbbá dikromát, így cink-dikromát, kálium-

-dikromát, nátrium-dikromát, magnézium-dikromát és kalcium-dikromát.

A találmány szerinti eljáráshoz használt cinkpor bármilyen alakú lehet. A cinkpor előnyösen pehely alakú, különösen előnyösen 0,1-0,5 μm vastag és legfeljebb 15 μm hosszú pelyhek-ből áll. A cinkport alumíniumporral együtt is használhatjuk.

A készítmény össztömegére vonatkoztatva a vízoldható kromátvegyület mennyisége 1-12 tömeg%, előnyösen 2-8 tömeg%. A készítmény össztömegére vonatkoztatva a cinkpor mennyisége 10-40 tömeg%, előnyösen 15-30 tömeg%.

A beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítmény a vízoldható kromátvegyület és a cinkpor mellett kívánt esetben bórsavat vagy bór-oxidot, kis molekulatömegű oxo-hidroxi-étert és pH-szabályozó anyagot, nedvesítőszeret és vizet és/vagy szerves oldószert is tartalmazhat.

Bórsavként előnyösen kereskedelmi forgalomban kapható ortobórsavat használunk. Az ortobórsav helyett vagy azzal együtt szükség esetén metabórsavat vagy tetrabórsavat is használhatunk. Ha bórsavat és/vagy bór-oxidot használunk, annak mennyisége a beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítményben 10-75 tömeg%, előnyösen 15-50 tömeg% a bórsav és/vagy bór-oxid és a vízoldható kromátvegyület össztömegére vonatkoztatva. A fenti tartományban lévő mennyiségű bórsav és/vagy bór-oxid nagy korrózióállóságot biztosít a készítménynek mind sós, mind közönséges vízben.

A kis molekulatömegű oxo-hidroxi-éter lehet glikol vagy annak kis molekulatömegű éter típusú polimere, így etilén-glikol, propilén-glikol, dietilén-glikol, dipropilén-glikol, trietilén-gli-

kol, tripropilénglikol, diaceton-alkohol vagy hasonló vegyület vagy azok elegye. Ezek az éterek a vízzoldható kromátvegyületek redukálószerként hathatnak, ahol a kromátvegyületben előidézett változás elősegíti egységes korrózióvédő bevonat kialakítását, minthogy az éterek fokozatosan fejtik ki hatásukat a beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítmény felhordása és beégetése során, meggátolva ezáltal az oldószer kiforrálását.

Erősen savas vízzoldható kromátvegyületek esetén pH-szabályozó anyagot hatásosan alkalmazunk abból a célból, hogy az összekevert oldat pH-ja a 3,0-6,0 tartományban legyen. Ilyen pH-szabályozó anyagként általában fém, így lítium vagy az elemek periódusos rendszere IIA vagy azt meghaladó sorszámú oszlopába tartozó elem, így stroncium, kalcium, bárium, magnézium, cink, kadmium és hasonlóak oxidját vagy hidroxidját használjuk. A pH-szabályozó anyag optimális állapotban megtarthatja a beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítmény tárolhatóságát a cinkpor és a folyadékban lévő savak gyors reakciójának gátlása útján, amely reakció csökkenti a bevonat tapadását, továbbá a bevonat elsötétülését okozza.

A szuszpenzió fenntartására és a cinkpor diszpergálása érdekében nedvesítőszerrel használhatunk, amely lehet nemionos felületaktív anyag, különösen alkil-fenol/polietoxi-adduktum, így Nopco 1592 kereskedelmi nevű termék (gyártó cég: Diamond Shamrock Chemical Co.).

A találmány értelmében használt beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítményt előállíthatjuk oly módon, hogy a

fenti komponenseket ismert módon, így nagy sebességű keverőberendezéssel összekeverjük.

A beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítményként előnyös olyan (a kereskedelmi forgalomban Dacrodip néven kapható) készítmény, amely - a JP 60-50 228(B) szerint - krómsavanhidridet, fémet, így cinket vagy alumíniumot, pH-szabályozó anyagként fém-oxidot vagy -hidroxidot, kis molekulatömegű oxo-hidroxi-étert, így poliglikolt és oldószert tartalmaz.

A felhasználóknak szállított, beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítmény szokásosan krómsavanhidridből és vízből álló első komponens, valamint fémporból és kis molekulatömegű oxo-hidroxi-éterből, valamint viszkozitásnövelő anyagból álló második komponens kombinációja.

Közvetlenül az alkalmazás előtt a felhasználó összekeveri az első és a második komponenst, és a bevonattal védendő fémszubsztrátumra előre meghatározott mennyiségű elegyet visznek fel. Az alkalmazott mennyiség szokásosan néhány μm vastagságú bevonat kialakítását teszi lehetővé. Ezt követően a bevont fémszubsztrátumot a bevonat kialakítása céljából előre meghatározott ideig $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre hevítik.

A fémszubsztrátum méretét és alakját tekintve nincs korlátozva, anyaga bármilyen ismert fém lehet. A találmány szerinti eljárás különösen előnyös acél korróziójának gátlására, ezért gyakran használatos acélszubsztrátumokon. Az eljárást előnyösen úgy folytatjuk le, hogy a szubsztrátum felületéről lúgos kémhatású tisztítószerrel vagy klórozott oldószerekkel eltávolítjuk a port vagy zsírokat.

A fémszubsztrátumokon beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítménnyel bevonatot kialakító eljárás a készítmény felhordását és a beégetést tartalmazza eljárási lépésként.

A készítményt felhordhatjuk bármilyen ismert módon, így ecsettel, felületi festés, szórás, magas hőmérsékletű szórás, levegővel végzett porlasztás, elektrosztatikus bevonás, hengerrel végzett bevonás, ráfolyatásos bevonás, bemerítés, elektrolitikus leválasztás, spatulával végzett bevonás és hasonló útján. Bemerítéssel végzett bevonás esetén a készítmény feleslegét a bemerítést követően eltávolíthatjuk centrifugálás vagy vibráltatás útján.

A beégetést forró levegőt keringtető kemence (gáztüzelésű vagy elektromos fűtésű kemence), távoli infravörös sugarakkal működő kemence, infravörös sugarakkal működő kemence, radiofrekvenciás indukciós kemence vagy azok kombinációjának használatával folytatjuk le. A hőkezelést legalább 180 °C hőmérsékleten legalább 0,2 másodperc alatt, előnyösen legalább 200 °C hőmérsékleten legalább 0,5 másodperc időtartam alatt, még előnyösebben legalább 260 °C hőmérsékleten legalább 0,5 másodperc időtartam alatt folytatjuk le.

Kívánt esetben a bevonást megismételhetjük.

A fémszubsztrátumon kialakított bevonat szokásosan legalább 1 µm, előnyösen legalább 3 µm vastag. A jó korrózióállóság érdekében szükséges ez a vastagság.

A találmány szerinti eljárásban a bevont fémszubsztrátumot a hőkezelést követően közvetlenül kromátvegyületet és/vagy gyantát tartalmazó folyékony készítménybe merítjük.

A leírásban használt „a hőkezelést követően közvetlenül bemerítjük” kifejezés azt jelenti, hogy a hőkezelt fém-szubsztrátumot addig merítjük be a folyékony készítménybe, amíg az még teljesen le nem hűlt. A bemerítendő szubsztrátum hőmérséklete lehet legalább 50 °C, szokásosan 50-350 °C, még előnyösebben 100-300 °C. Ha ez a hőmérséklet az 50-350 °C tartományban van, különösen kedvező vizuális megjelenésű bevonatot állíthatunk elő.

A kromátvegyületet és/vagy gyantamonomert tartalmazó folyékony készítmény általában lehet a bevonat kialakítása céljából felhordható, majd pedig szárítható készítmény.

A folyékony készítményben lévő kromátvegyület meg-egyezhethet a beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítményben lévő vízzoldható kromátvegyülettel. A bemerítés során használt kromátvegyület típusa azonban el is térhet a beégethető, fémkorróziót gátló készítményben használt vízzoldható kromátvegyület típusától. A bemerítés során használhatunk egy vagy több kromátvegyületet.

A találmány szerinti eljárásban használt gyanta lehet vízzoldható gyanta, vizes emulzióban lévő vagy vizes szuszpenzióban lévő gyanta. Az alkalmazható gyantákra példa az akrilgyanta, poliésztergyanta, polietiléngyanta, polivinilgyanta, epoxigyanta, butadiéngyanta, melamingyanta, alkidgyanta és fenolgyanta. A felsorolt gyanták közül előnyös az akrilgyanta.

A folyékony készítmény tartalmazhatja a kromátvegyületet gyanta nélkül, a gyantát kromátvegyület nélkül vagy a kromátvegyületet és a gyantát együtt. A találmány értelmében előnyös a kromátvegyületet és gyantát együtt tartalmazó folyé-

kony készítmény. A kromátvegyületet és gyantát együtt tartalmazó folyékony készítmény szokásosan 0,1-50 tömeg% kromátvegyületet és 0,5-40 tömeg% gyantát, előnyösen 0,5-30 tömeg% kromátvegyületet és 0,5-20 tömeg% gyantát tartalmaz.

Folyékony készítményként előnyösen használható a Dacromet 100 kereskedelmi nevű kromatózó folyadék (gyártó cég: Nippon Dacro Shamrock K. K.) és a Dacromet LTX kereskedelmi nevű, gyantát tartalmazó bevonószer (gyártó cég: Nippon Dacro Shamrock K. K.).

Ha a folyékony készítmény szilárd anyagot tartalmaz, annak mennyisége előnyösen 0,5-90 tömeg%, még előnyösebben 0,1-50 tömeg%. Ha a szilárd anyag mennyisége a 0,5-90 tömeg% tartományban van, kedvező vizuális megjelenésű és megfelelő vastagságú bevonatot kaphatunk.

A találmány szerinti felületkezelési eljárásban fontos lehet a folyékony készítmény hőmérséklete. Ha a folyékony készítmény hőmérséklete túl alacsony, a túl nagy hűtőhatás gátolja megfelelő bevonat kialakulását. Ha viszont túl magas a folyékony készítmény hőmérséklete, az maga bomlást szenvedhet. A folyékony készítmény hőmérséklete a fémszubsztrátum hőmérsékletétől függően változhat, azt szokásosan az 5-95 °C tartományba állítjuk be.

A bevonási lépésben hőkezelt fémszubsztrátumot a folyékony készítménybe előnyösen legfeljebb 20 perc időtartamra, szokásosan 0,1 másodperc - 30 perc, még előnyösebben 0,5 másodperc - 5 perc időtartamra merítjük be. Ha a bemerítés időtartama a 0,1 másodperc - 30 perc tartományban van, a bevonat teljesen kialakulhat a fémszubsztrátumon, azonkívül a

szubsztrátum hőmérséklete nem csökken túlságosan, ezért a bevonási lépés hőkezelésének szárító hatása nem vesz el.

A találmány értelmében a bemerítési lépést követően általában nincs szükség hőkezelésre. Egyszerű szárítást azonban kívánt esetben lefolytathatunk.

A bemerítési lépés során szokásosan legalább $0,1\ \mu\text{m}$, előnyösen legalább $1\ \mu\text{m}$ vastag bevonat képződik. Előnyösen legalább $1\ \mu\text{m}$ vastag bevonatot képezünk, minthogy ez az első bevonási lépésben előállított bevonat korrózióállóságát fokozza.

A következőkben a találmányt nem korlátozó értelmű példákkal szemléltetjük.

A példák szerint előállított bevonatok tulajdonságait a következő módon határoztuk meg.

1. Vizuális megjelenés

A bevonat vastagságát és egyenletességét vizuálisan figyeltük meg. A kiértékelést a következő osztályokba sorolással végeztük:

V - nagyon jó

G - jó

P - rossz

G-P - gyenge, de a gyakorlatban még nem okoz gondot.

2. Korrózióállóság

Összetett ciklusos korrózióvizsgálat után vizuálisan megfigyeltük vörös rozsda előfordulását. A kiértékelést a következő osztályokba sorolással végeztük:

V - nagyon jó

G - jó

P - rossz

G-P - gyenge, de a gyakorlatban még nem okoz gondot.

3. Az előállításához szükséges idő

Az előállításához szükséges időt az 1. összehasonlító példához viszonyítva állapítottuk meg.

Vizsgált szubsztrátumként oldószergőzzel tisztított és szárazon hónolt (47 mm teljes hosszúságú és 22 g névleges tömegű) M 10 típusú lágyacél anyagú csapszeget használtunk.

1. példa

A bevonási lépésben Dacrodip kereskedelmi nevű, beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítményt használtunk, amelyet az előírásnak megfelelően kevertünk össze. A bemeztési lépésben Dacromet 100BL kereskedelmi nevű, fekete kromatózó folyadékot használtunk kromátvegyületet tartalmazó folyékony készítményként, amely gyantától mentes volt. A Dacromet készítmény összetétele a következő volt:

krómsav	4 tömeg%
cinkpor	20 tömeg%.

A vizsgált szubsztrátumot bemeztettük a Dacrodip kereskedelmi nevű készítménybe, majd annak feleslegét centrifugálás útján eltávolítottuk a szubsztrátumról. A hőkezelési szakaszban a vizsgált szubsztrátumot villamos fűtésű légcirkulációs kemencébe helyeztük, 300 °C-os hőmérséklet eléréséig hevítettük, majd 5 percen át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A vizsgált szubsztrátumot kivettük a kemencéből, 290 °C hőmérsékletre hűtöttük, 50 °C hőmérsékletű Dacromet 100BL keres-

kedelmi nevű készítménybe merítettük, majd 1 másodperc múlva kiemeltük és megszáritottuk.

A bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm^2 , a bemerítéses lépésben a szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 50 mg/dm^2 volt. A bemerítéssel kikészített vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

2. példa

Az 1. példában leírtak szerint jártunk el a következő eltéréssel:

a bemerítéshez használt folyékony készítmény Dacromet LTX kereskedelmi nevű átlátszó készítmény volt, amely gyantát tartalmazott, azonban kromátvegyülettől mentes volt. A bevonási lépés hőkezelési szakasza után a vizsgált szubsztrátumot 250°C hőmérsékletre hűtve merítettük be a Dacromet LTX kereskedelmi nevű készítménybe, majd 2 másodperc múlva kiemeltük és szárítottuk.

A bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm^2 , a bemerítéses lépésben a szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 80 mg/dm^2 volt. A bemerítéssel kikészített vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

3. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást ismételtük meg a következő eltéréssel:

a bemerítéses lépésben használt folyékony készítmény a Dacromet 100 kereskedelmi nevű kromátozó folyadék volt, amely kromátvegyületet tartalmazott és mentes volt gyantától. A bemerítés időtartama 5 másodperc volt.

A bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm^2 , a bemerítéses lépésben a szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 50 mg/dm^2 volt. A bemerítéssel kikészített vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

4. példa

Az 1. példában ismertetett eljárás szerint jártunk el a következő eltéréssel:

a bevonási lépésben a hőkezelés során a vizsgált szubsztrátumot villamos fűtésű légcirkulációs kemencében $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre hevítettük, majd 5 percen át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A szubsztrátumot a kemencéből kivéve $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre hűtöttük, a $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre beállított folyékony készítménybe merítettük, majd 5 másodperc múlva kiemeltük és szárítottuk.

A bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm^2 , a bemerítéses lépésben a szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm^2 volt. A bemerítéssel kikészített vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

5. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást folytattuk le a következő eltéréssel:

a vizsgált szubsztrátumot a bevonási lépésben hőkezelve, majd a villamos fűtésű légcirkulációs kemencéből kivéve 270 °C hőmérsékletre hűtöttük, a 20 °C hőmérsékletű folyékony készítménybe merítettük, majd 0,5 másodperc múlva kiemeltük és szárítottuk.

A bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm², a bemerítési lépésben a szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 30 mg/dm² volt. A bemerítéssel kikészített vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

6. példa

Az 1. példában ismertetett eljárás szerint jártunk el azzal az eltéréssel, hogy a bevonási lépést kétszer megismételtük, majd a bemerítési lépés következett.

A bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 200 mg/dm², a bemerítési lépésben a szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm² volt. A bemerítéssel kikészített vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

7. példa

Az 1. példában ismertetett eljárás szerint jártunk el a következő eltéréssel:

a bemerítési lépésben folyékony készítményként Dacromet 100BL kereskedelmi nevű kromatózó folyadékot használtunk,

amely hozzáadott gyantaként 10% vizes akril-észtert tartalmazott.

A bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm^2 , a bemeztéses lépésben a szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 50 mg/dm^2 volt. A bemeztéssel kikészített vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltek ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

1. összehasonlító példa

Az első bevonási lépésben beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítményként Dacrodip kereskedelmi nevű terméket használtunk, amelyet a gyártó előírásainak megfelelően kevertünk össze. A második bevonási lépésben Dacromet 100BL kereskedelmi nevű terméket (fekete színű kromatózó folyadékot) használtunk kromátvegyületet és/vagy gyantamonomert tartalmazó folyékony készítményként.

A vizsgált szubsztrátumot bemeztítettük a Dacrodip nevű készítménybe, majd annak feleslegét centrifugálás útján eltávolítottuk a szubsztrátumról. Ezt követően a vizsgált szubsztrátumot villamos fűtésű légcirkulációs kemencében $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre hevítettük és 5 percen át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A vizsgált szubsztrátumot a kemencéből kivéve hagytuk szobahőmérsékletre lehűlni.

Az első bevonási lépéshez hasonlóan a vizsgált szubsztrátumot a folyékony készítményként használt Dacromet 100BL nevű készítménybe merítettük, majd a folyékony készítmény feleslegét centrifugálás útján eltávolítottuk a szubsztrátumról. A vizsgált szubsztrátumot ezután villamos fűtésű légcirkulációs

kemencében 250 °C hőmérsékletre hevítve és 5 percen át ezen a hőmérsékleten tartva ismét hőkezeltük.

Az első bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm², a második bevonási lépésben a tapadó bevonat tömege 50 mg/dm² volt. A bevonattal kezelt vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

2. összehasonlító példa

Az 1. összehasonlító példában leírt eljárást ismételtük meg a következő eltéréssel:

A második bevonási lépésben Dacromet LTX kereskedelmi nevű (átlátszó) terméket használtunk, amely gyantát tartalmazó bevonószer. A második bevonási lépésben a beégetést úgy folytattuk le, hogy a vizsgált szubsztrátumot villamos fűtésű légcirkulációs kemencében 100 °C hőmérsékletre hevítettük és 5 percen át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A kemencéből kivett vizsgált szubsztrátumot hagytuk szobahőmérsékletre lehűlni.

Az első bevonási lépésben a vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm², a második bevonási lépésben a tapadó bevonat tömege 80 mg/dm² volt. A bevonattal kezelt vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

3. összehasonlító példa

Az 1. példában ismertetett eljárást folytattuk le azzal az eltéréssel, hogy a második bevonási lépést elhagytuk.

A vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 100 mg/dm² volt. A bevonattal kezelt vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

4. összehasonlító példa

A 6. példában ismertetett eljárást folytattuk le azzal az eltéréssel, hogy a második bevonási lépést elhagytuk.

A vizsgált szubsztrátumhoz tapadó bevonat tömege 200 mg/dm² volt. A bevonattal kezelt vizsgált szubsztrátumot a fentiekben ismertetett módon értékeltük ki. A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

Példa	vizuális megjelenés	korrózió-állóság	technológiai időszükséglet
1.	V	G	6
2.	V	G-P	6
3.	V	G	6
4.	V	G	6
5.	V	G	6
6.	V	V	11
7.	V	G	6
1.*	P	G-P	10
2.*	P	G-P	9
3.*	P	P	5
4.*	G	G	10

* összehasonlító példa

Hagyományos felületbevonási eljárások a bemeztéses lépésben szárítóberendezést igényelnek, és ezáltal nagyobb a munkaidő-ráfordítás és a technológiai időszükséglet. A találmány szerinti eljárás viszont kiküszöböli a bevonási lépésben a szárítási műveletet azáltal, hogy a bevonási lépés hőkezelésében a fémszubsztrátumot magas hőmérsékleten kezeljük. A találmány szerinti bevonási eljárás ezért egyszerűsíthatja a berendezéseket és lerövidítheti a technológiai időt. A találmány szerinti eljárás így nemcsak fokozza az ipari hatékonyságot, hanem hozzájárul az energiamegtakarításhoz és a környezetvédelemhez is.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás felület bevonására, amelynek során fémszubsztrátum felületét beégethető típusú, fémkorróziót gátló készítménnyel vonjuk be, **azzal jellemezve**, hogy vízzoldható kromátvegyületet és cinkport tartalmazó készítményt használunk, a bevont fémszubsztrátumot hőkezeljük, és a hőkezelt, legalább 50 °C hőmérsékletű fémszubsztrátumot közvetlenül kromátvegyületet és/vagy gyantát tartalmazó folyékony készítménybe merítjük, ahol a bemerítést követően második hőkezelési lépést nem alkalmazunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy acélból előállított fémszubsztrátumot használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy vízzoldható kromátvegyületként krómsavat vagy vízzoldható fém-sóját, így kalcium-kromátot, magnézium-kromátot, cink-dikromátot, kálium-dikromátot, nátrium-dikromátot, magnézium-dikromátot vagy kalcium-dikromátot használunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy pehely alakú cinkport használunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy 0,1-0,5 µm vastag és legfeljebb 15 µm hosszú pelyhekből álló cinkport használunk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a cinkport alumíniumporral együtt használjuk.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a készítmény tömegére vonatkoztatva 1-12 tömeg% vízzoldható kromátot használunk.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a készítmény tömegére vonatkoztatva 1-8 tömeg% vízzoldható kromátot használunk.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a készítmény tömegére vonatkoztatva 10-40 tömeg% cinkport használunk.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a készítmény tömegére vonatkoztatva 15-30 tömeg% cinkport használunk.

11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy bórsavat vagy bór-oxidot, kis molekulatömegű oxo-hidroxi-étert, pH-szabályozó anyagot, nedvesítőszert és/vagy szerves oldószert is tartalmazó beégethető típusú készítményt használunk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy bórsavként ortobórsavat, metabórsavat és/vagy tetrabórsavat használunk.

13. A 11. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy kis molekulatömegű oxo-hidroxi-éterként glikolt vagy abból származó kis molekulatömegű, éter típusú polimert használunk.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy kis molekulatömegű oxo-hidroxi-éterként etilénlikolt, propilénlikolt, dietilénlikolt, dipropilénlikolt, trietilénlikolt, tripropilénlikolt, diaceton-alkoholt vagy hasonló vegyületeket vagy azokból álló keveréket használunk.

15. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a hőkezelt fémszubsztrátumot legfeljebb 30 perc időtartamra merítjük a folyékony készítménybe.

ny. 12. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 1000. 1001. 1002. 1003. 1004. 1005. 1006. 1007. 1008. 1009. 1010. 1011. 1012. 1013. 1014. 1015. 1016. 1017. 1018. 1019. 1020. 1021. 1022. 1023. 1024. 1025. 1026. 1027. 1028. 1029. 1030. 1031. 1032. 1033. 1034. 1035. 1036. 1037. 1038. 1039. 1040. 1041. 1042. 1043. 1044. 1045. 1046. 1047. 1048. 1049. 1050. 1051. 1052. 1053. 1054. 1055. 1056. 1057. 1058. 1059. 1060. 1061. 1062. 1063. 1064. 1065. 1066. 1067. 1068. 1069. 1070. 1071. 1072. 1073. 1074. 1075. 1076. 1077. 1078. 1079. 1080. 1081. 1082. 1083. 1084. 1085. 1086. 1087. 1088. 1089. 1090. 1091. 1092. 1093. 1094. 1095. 1096. 1097. 1098. 1099. 1100. 1101. 1102. 1103. 1104. 1105. 1106. 1107. 1108. 1109. 1110. 1111. 1112. 1113. 1114. 1115. 1116. 1117. 1118. 1119. 1120. 1121. 1122. 1123. 1124. 1125. 1126. 1127. 1128. 1129. 1130. 1131. 1132. 1133. 1134. 1135. 1136. 1137. 1138. 1139. 1140. 1141. 1142. 1143. 1144. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1152. 1153. 1154. 1155. 1156. 1157. 1158. 1159. 1160. 1161. 1162. 1163. 1164. 1165. 1166. 1167. 1168. 1169. 1170. 1171. 1172. 1173. 1174. 1175. 1176. 1177. 1178. 1179. 1180. 1181. 1182. 1183. 1184. 1185. 1186. 1187. 1188. 1189. 1190. 1191. 1192. 1193. 1194. 1195. 1196. 1197. 1198. 1199. 1200. 1201. 1202. 1203. 1204. 1205. 1206. 1207. 1208. 1209. 1210. 1211. 1212. 1213. 1214. 1215. 1216. 1217. 1218. 1219. 1220. 1221. 1222. 1223. 1224. 1225. 1226. 1227. 1228. 1229. 1230. 1231. 1232. 1233. 1234. 1235. 1236. 1237. 1238. 1239. 1240. 1241. 1242. 1243. 1244. 1245. 1246. 1247. 1248. 1249. 1250. 1251. 1252. 1253. 1254. 1255. 1256. 1257. 1258. 1259. 1260. 1261. 1262. 1263. 1264. 1265. 1266. 1267. 1268. 1269. 1270. 1271. 1272. 1273. 1274. 1275. 1276. 1277. 1278. 1279. 1280. 1281. 1282. 1283. 1284. 1285. 1286. 1287. 1288. 1289. 1290. 1291. 1292. 1293. 1294. 1295. 1296. 1297. 1298. 1299. 1300. 1301. 1302. 1303. 1304. 1305. 1306. 1307. 1308. 1309. 1310. 1311. 1312. 1313. 1314. 1315. 1316. 1317. 1318. 1319. 1320. 1321. 1322. 1323. 1324. 1325. 1326. 1327. 1328. 1329. 1330. 1331. 1332. 1333. 1334. 1335. 1336. 1337. 1338. 1339. 1340. 1341. 1342. 1343. 1344. 1345. 1346. 1347. 1348. 1349. 1350. 1351. 1352. 1353. 1354. 1355. 1356. 1357. 1358. 1359. 1360. 1361. 1362. 1363. 1364. 1365. 1366. 1367. 1368. 1369. 1370. 1371. 1372. 1373. 1374. 1375. 1376. 1377. 1378. 1379. 1380. 1381. 1382. 1383. 1384. 1385. 1386. 1387. 1388. 1389. 1390. 1391. 1392. 1393. 1394. 1395. 1396. 1397. 1398. 1399. 1400. 1401. 1402. 1403. 1404. 1405. 1406. 1407. 1408. 1409. 1410. 1411. 1412. 1413. 1414. 1415. 1416. 1417. 1418. 1419. 1420. 1421. 1422. 1423. 1424. 1425. 1426. 1427. 1428. 1429. 1430. 1431. 1432. 1433. 1434. 1435. 1436. 1437. 1438. 1439. 1440. 1441. 1442. 1443. 1444. 1445. 1446. 1447. 1448. 1449. 1450. 1451. 1452. 1453. 1454. 1455. 1456. 1457. 1458. 1459. 1460. 1461. 1462. 1463. 1464. 1465. 1466. 1467. 1468. 1469. 1470. 1471. 1472. 1473. 1474. 1475. 1476. 1477. 1478. 1479. 1480. 1481. 1482. 1483. 1484. 1485. 1486. 1487. 1488. 1489. 1490. 1491. 1492. 1493. 1494. 1495. 1496. 1497. 1498. 1499. 1500. 1501. 1502. 1503. 1504. 1505. 1506. 1507. 1508. 1509. 1510. 1511. 1512. 1513. 1514. 1515. 1516. 1517. 1518. 1519. 1520. 1521. 1522. 1523. 1524. 1525. 1526. 1527. 1528. 1529. 1530. 1531. 1532. 1533. 1534. 1535. 1536. 1537. 1538. 1539. 1540. 1541. 1542. 1543. 1544. 1545. 1546. 1547. 1548. 1549. 1550. 1551. 1552. 1553. 1554. 1555. 1556. 1557. 1558. 1559. 1560. 1561. 1562. 1563. 1564. 1565. 1566. 1567. 1568. 1569. 1570. 1571. 1572. 1573. 1574. 1575. 1576. 1577. 1578. 1579. 1580. 1581. 1582. 1583. 1584. 1585. 1586. 1587. 1588. 1589. 1590. 1591. 1592. 1593. 1594. 1595. 1596. 1597. 1598. 1599. 1600. 1601. 1602. 1603. 1604. 1605. 1606. 1607. 1608. 1609. 1610. 1611. 1612. 1613. 1614. 1615. 1616. 1617. 1618. 1619. 1620. 1621. 1622. 1623. 1624. 1625. 1626. 1627. 1628. 1629. 1630. 1631. 1632. 1633. 1634. 1635. 1636. 1637. 1638. 1639. 1640. 1641. 1642. 1643. 1644. 1645. 1646. 1647. 1648. 1649. 1650. 1651. 1652. 1653. 1654. 1655. 1656. 1657. 1658. 1659. 1660. 1661. 1662. 1663. 1664. 1665. 1666. 1667. 1668. 1669. 1670. 1671. 1672. 1673. 1674. 1675. 1676. 1677. 1678. 1679. 1680. 1681. 1682. 1683. 1684. 1685. 1686. 1687. 1688. 1689. 1690. 1691. 1692. 1693. 1694. 1695. 1696. 1697. 1698. 1699. 1700. 1701. 1702. 1703. 1704. 1705. 1706. 1707. 1708. 1709. 1710. 1711. 1712. 1713. 1714. 1715. 1716. 1717. 1718. 1719. 1720. 1721. 1722. 1723. 1724. 1725. 1726. 1727. 1728. 1729. 1730. 1731. 1732. 1733. 1734. 1735. 1736. 1737. 1738. 1739. 1740. 1741. 1742. 1743. 1744. 1745. 1746. 1747. 1748. 1749. 1750. 1751. 1752. 1753. 1754. 1755. 1756. 1757. 1758. 1759. 1760. 1761. 1762. 1763. 1764. 1765. 1766. 1767. 1768. 1769. 1770. 1771. 1772. 1773. 1774. 1775. 1776. 1777. 1778. 1779. 1780. 1781. 1782. 1783. 1784. 1785. 1786. 1787. 1788. 1789. 1790. 1791. 1792. 1793. 1794. 1795. 1796. 1797. 1798. 1799. 1800. 1801. 1802. 1803. 1804. 1805. 1806. 1807. 1808. 1809. 1810. 1811. 1812. 1813. 1814. 1815. 1816. 1817. 1818. 1819. 1820. 1821. 1822. 1823. 1824. 1825. 1826. 1827. 1828. 1829. 1830. 1831. 1832. 1833. 1834. 1835. 1836. 1837. 1838. 1839. 1840. 1841. 1842. 1843. 1844. 1845. 1846. 1847. 1848. 1849. 1850. 1851. 1852. 1853. 1854. 1855. 1856. 1857. 1858. 1859. 1860. 1861. 1862. 1863. 1864. 1865. 1866. 1867. 1868. 1869. 1870. 1871. 1872. 1873. 1874. 1875. 1876. 1877. 1878. 1879. 1880. 1881. 1882. 1883. 1884. 1885. 1886. 1887. 1888. 1889. 1890. 1891. 1892. 1893. 1894. 1895. 1896. 1897. 1898. 1899. 1900. 1901. 1902. 1903. 1904. 1905. 1906. 1907. 1908. 1909. 1910. 1911. 1912. 1913. 1914. 1915. 1916. 1917. 1918. 1919. 1920. 1921. 1922. 1923. 1924. 1925. 1926. 1927. 1928. 1929. 1930. 1931. 1932. 1933. 1934. 1935. 1936. 1937. 1938. 1939. 1940. 1941. 1942. 1943. 1944. 1945. 1946. 1947. 1948. 1949. 1950. 1951. 1952. 1953. 1954. 1955. 1956. 1957. 1958. 1959. 1960. 1961. 1962. 1963. 1964. 1965. 1966. 1967. 1968. 1969. 1970. 1971. 1972. 1973. 1974. 1975. 1976. 1977. 1978. 1979. 1980. 1981. 1982. 1983. 1984. 1985. 1986. 1987. 1988. 1989. 1990. 1991. 1992. 1993. 1994. 1995. 1996. 1997. 1998. 1999. 2000. 2001. 2002. 2003. 2004. 2005. 2006. 2007. 2008. 2009. 2010. 2011. 2012. 2013. 2014. 2015. 2016. 2017. 2018. 2019. 2020. 2021. 2022. 2023. 2024. 2025. 2026. 2027. 2028. 2029. 2030. 2031. 2032. 2033. 2034. 2035. 2036. 2037. 2038. 2039. 2040. 2041. 2042. 2043. 2044. 2045. 2046. 2047. 2048. 2049. 2050. 2051. 2052. 2053. 2054. 2055. 2056. 2057. 2058. 2059. 2060. 2061. 2062. 2063. 2064. 2065. 2066. 2067. 2068. 2069. 2070. 2071. 2072. 2073. 2074. 2075. 2076. 2077. 2078. 2079. 2080. 2081. 2082. 2083. 2084. 2085. 2086. 2087. 2088. 2089. 2090. 2091. 2092. 2093. 2094. 2095. 2096. 2097. 2098. 2099. 2100. 2101. 2102. 2103. 2104. 2105. 2106. 2107. 2108. 2109. 2110. 2111. 2112. 2113. 2114. 2115. 2116. 2117. 2118. 2119. 2120. 2121. 2122. 2123. 2124. 2125. 2126. 2127. 2128. 2129. 2130. 2131. 2132. 2133. 2134. 2135. 2136. 2137. 2138. 2139. 2140. 2141. 2142. 2143. 2144. 2145. 2146. 2147. 2148. 2149. 2150. 2151. 2152. 2153. 2154. 2155. 2156. 2157. 2158. 2159. 2160. 2161. 2162. 2163. 2164. 2165. 2166. 2167. 2168. 2169. 2170. 2171. 2172. 2173. 2174. 2175. 2176. 2177. 2178. 2179. 2180. 2181. 2182. 2183. 2184. 2185. 2186. 2187. 2188. 2189. 2190. 2191. 2192. 2193. 2194. 2195. 2