



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.03.73 (P. 161601)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C23c 1/02

Int. Cl.²
C23C 1/02

Twórca wynalazku: Jan Kołpak

Uprawniony z patentu: Biuro Projektów Przemysłu Wyrobów Metalowych, Kraków (Polska)

Sposób ogniowego cynkowania grubopowłokowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ogniowego cynkowania grubopowłokowego metodą zanurzeniową, znajdujący zastosowanie do zabezpieczania powierzchni stalowych szczególnie narażonych na korozję.

Znane sposoby cynkowania zanurzeniowego mają na celu uzyskanie powłok cynkowych o grubości nieprzekraczającej 200 mikrometrów, ponieważ powłoki cynkowe uzyskiwane znanymi sposobami przy grubościach 120—200 mikrometrów mają zmniejszoną podatność na obróbkę plastyczną.

Chcąc lepiej chronić powierzchnie stalowe przed korozją, zwłaszcza w środowiskach agresywnych, na przykład wody morskiej lub gleby, pożądaną jest, by grubość powłok cynkowych wynosiła 200—250 mikrometrów. Istnieje reguła, że im bardziej „miękka” jest woda, im mniej zawiera rozpuszczonych substancji, powodujących jej twardość, tym silniej atakuje powierzchnię powłoki cynkowej, gdyż zawiera wtedy większe ilości rozpuszczonego tlenu i dwutlenku węgla, a jednocześnie szybciej rozpuszcza produkty korozji, co w efekcie powoduje duże ubytki powłoki cynkowej. Chlorowanie wody pitnej zwiększa intensywność korozji, gdyż chlorek cynku, produkt korozji jest rozpuszczalny w wodzie. Natomiast w wodzie morskiej powłoki cynkowe zachowują się znacznie korzystniej i dlatego coraz częściej powłoki cynkowe są stosowane do ochrony przed korozją osprzętu stalowego dla statków.

2

Odporność powłok cynkowych na działanie wody morskiej wynika z zawartości soli magnezu i wapnia w wodzie morskiej, które tworzą na powierzchni powłok cynkowych trudno rozpuszczalne sole. Niezależnie od tego powłoki cynkowe działają hamująco na rozwój organizmów morskich, co także jest zjawiskiem korzystnym. Dla pełnego wykorzystania korzyści wynikających ze stosowania powłok cynkowych na wyrobach narażonych na działanie wody morskiej i gleby, grubość powłoki musi być zwiększona do 200—250 mikrometrów.

Proces cynkowania ogniowego jest procesem złożonym i zależy od wielu czynników. Podstawowe czynności związane z nanoszeniem powłok cynkowych metodą zanurzeniową to: przygotowanie powierzchni wyrobu przez odtłuszczenie i trawienie, płukanie, topnikowanie, suszenie i właściwe cynkowanie przez zanurzenie w odpowiednio przygotowanej kąpieli metalowej i ewentualne uszlachetnianie i dalsza obróbka cynkowanych półwyrobów.

Znany jest wpływ poszczególnych parametrów cynkowania na grubość i jakość uzyskiwanej powłoki cynkowej, i tak wiadomo, że wraz ze wzrostem temperatury kąpieli płynnego cynku następuje wzrost grubości powłoki cynkowej, przy czym nadmierny wzrost temperatury powyżej 500°C powoduje gwałtowne rozpuszczanie się żelaza. Grubsze powłoki cynkowe można uzyskać przez inten-

syfikację procesu trawienia, jednakże następuje przy tym zawodorowanie stali.

Czas zanurzenia wyrobu w kąpeli cynkowej ma wpływ na rozwój warstwy dyfuzyjnej powłoki, powodującej łuszczenie się warstwy zewnętrznej, w związku z czym najczęściej stosuje się czas zanurzenia 1–2 minuty.

Dodawane do kąpeli cynkowej aluminium w ilości około 0,1% stanowi zabezpieczenie przed rozwinięciem warstwy dyfuzyjnej, jednakże dodatek aluminium przy zwiększonym czasie cynkowania przyspiesza rozwój warstwy dyfuzyjnej, co w konwencjonalnym jednorazowym sposobie cynkowania jest niekorzystne, bo powoduje łuszczenie się powłoki. Jak widać z powyższego, zmiana jakiegokolwiek parametru cynkowania pociąga za sobą pogorszenie jakości powłoki cynkowej lub wyrobu, dlatego też znanymi stosowanymi sposobami cynkowania ogniowego nie udaje się uzyskać dobrej powłoki cynkowej o grubości powyżej 200–250 mikrometrów. Metoda natryskowa, którą można uzyskać powłoki dowolnie grube, ma tę wadę, że przyczepność uzyskanych natryskowo powłok jest mała z powodu braku warstwy stopowej w powłoce.

Celem wynalazku jest osiągnięcie w procesie ogniowego cynkowania zanurzeniowego powłok cynkowych o grubości powyżej 200–250 mikrometrów, charakteryzujących się dobrą odpornością korozyjną, zwłaszcza w środowisku wody morskiej i gleby.

Wytyczony cel realizuje sposób według wynalazku polegający na intensyfikacji procesu przez dwukrotne zanurzenie na czas powyżej 5 minut wyrobów stalowych poddanych wcześniej śrutowaniu i głębokiemu trawieniu przez około 60 minut w kwasie solnym lub siarkowym oraz topnikowaniu w roztworze wodnym chlorków o temperaturze 50–80°C, w kąpeli roztopionego cynku, przy czym pierwsza kąpiel ma temperaturę 460–470°C i zawiera powyżej 0,3% Al, a druga kąpiel roztopionego cynku ma temperaturę do 440°C i zawiera mniej niż 0,1% Al. Dla zabezpieczenia odpowiedniej grubości powłoki cynkowej, prędkość wyjmowania cynkowanych wyrobów z kąpeli roztopionego cynku winna być wyższa od 3–5 m/min. W celu uzyskania grubych powłok cynkowych na mniej odpowiedzialne elementy stalowe można stosować dwukrotne cynkowanie w jednej z kąpeli cynkowych, z tym że każde zanurzenie powinno trwać 5–10 minut a prędkość wyciągania przedmiotów z kąpeli powinna wynosić 3–5 m/min. korzystnie powyżej 5 m/min. Sposób cynkowania grubopowłokowego według wynalazku zapewnia uzyskanie grubych powłok cynkowych charakteryzujących się dobrymi właściwościami antykorozyjnymi dzięki jej dobrej przyczepności uzyskanej przez dobre rozwinięcie powierzchni wyrobu i zastosowaniu dwukrotnego zanurzenia w kąpeli metalowej.

Przykład I. Blachę ze stali St08 poddano śrutowaniu do pierwszego stopnia czystości, a następnie procesowi intensywnego trawienia w roztworze wodnym kwasu solnego o stężeniu 18% i temperaturze 25°C w czasie 60 minut. W wyniku

tych operacji uzyskano oczyszczoną powierzchnię blachy o dobrym rozwinięciu powierzchni. Po trawieniu blachę poddano płukaniu wodą a następnie poddano ją działaniu roztworu wodnego chlorku cynku i chlorku amonu o temperaturze 70°C przez 7 minut w celu utworzenia się warstwy ochronnej na powierzchni wyrobu z jednoczesnym odwodorowaniem blachy, która została nawodorowana podczas intensywnego trawienia. Po topnikowaniu i usunięciu wilgoci przez suszenie w temperaturze około 150°C blachę zanurzało w roztopionym cynku z dodatkiem 0,5% Al, o temperaturze 470°C na czas 10 minut. Cynkowaną blachę wyjęto z kąpeli z prędkością 8 m/min. Następnie cynkowaną blachę zanurzało w kąpeli cynkowej o zawartości 0,1% Al i temperaturze 435°C na czas 5 minut. Szybkość wyciągania blachy z kąpeli wynosiła 12 m/min. Podwójne cynkowanie umożliwiło otrzymanie powłoki cynkowej o grubości 230 mikrometrów przy jednoczesnym zachowaniu odporności powłoki na zginanie i ścieranie. Przykład II. Blachę stalową St08 przygotowano jak w przykładzie I, potem zanurzało ją w roztopionym cynku o zawartości 0,1% Al i temperaturze 470°C na czas 10 minut. Następnie blachę wyjęto z kąpeli z prędkością 10 m/min, po czym ponownie zanurzało ją w tej samej kąpeli metalowej na okres 5 minut. Szybkość wyciągania blachy po drugim zanurzeniu wynosiła 10 m/min. Tak przeprowadzone cynkowanie pozwoliło uzyskać powłokę cynkową o średniej grubości 220 mikrometrów.

Dodatkowo ocynkowaną blachę poddano wyżarzaniu gorącym powietrzem o temperaturze 500°C w czasie 15 minut. Wyżarzanie zastosowano w celu uzyskania w powłoce struktury warstw dyfuzyjnej, przez wnikięcie zewnętrznej warstwy czystego cynku w głąb powłoki. Powłoka uzyskana w ten sposób, jakkolwiek nie wykazuje ładnego wyglądu zewnętrznego, posiada zadowalające właściwości jeśli chodzi o formowanie przedmiotów i odporność na korozję, szczególnie wody morskiej oraz odporność na ścieranie.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ogniowego cynkowania grubopowłokowego przez zanurzenie w kąpeli cynkowej przedmiotów stalowych poddanych wcześniej obróbce powierzchniowej w kąpeli roztworu wodnego kwasu, płukaniu w wodzie, topnikowaniu i suszeniu, **znamienny tym**, że przedmioty stalowe poddaje się śrutowaniu i głębokiemu trawieniu w roztworze kwasu solnego lub siarkowego przez około 60 minut, po czym topnikuje się je w roztworze wodnym $ZnCl_2$ i NH_4Cl o temperaturze 50–80°C, następnie tak przygotowane przedmioty po wysuszeniu zanurza się na czas 5–10 minut w kąpeli roztopionego cynku o temperaturze 460–470°C, zawierającej dodatek Al w ilości powyżej 0,3%, a potem w kąpeli roztopionego cynku o temperaturze do 440°C, zawierającej mniej niż 0,1% Al lub dwukrotnie w jednej z tych dwóch kąpeli na czas po 5–10 minut, przy czym szybkość wyjmowania cynkowanych przedmiotów z kąpeli powinna być większa od 3–5 m/min.