

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241504**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433720**

(22) Data zgłoszenia: **28.04.2020**:

(51) Int.Cl.

C23C 2/02 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

(54)

Sposób cynkowania zanurzeniowego wyrobów ze stali

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.11.2021 BUP 31/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

17.10.2022 WUP 42/22

(73) Uprawniony z patentu:

**GILMET SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Starogard Gdański, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BŁAŻEJ GILLA, Rokocin, PL
ANDRZEJ WOJTYSIAK, Gdynia, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Jan Prościński

PL 241504 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób cynkowania zanurzeniowego wyrobów ze stali z użyciem gazu obojętnego przy procesie cynkowania ogniowego przy czym przygotowanie chemiczne cynkowanych wyrobów odbywa się z użyciem nowego topnika.

Technologia cynkowania zanurzeniowego wymaga stosowania zabiegu przygotowania powierzchni wyrobu między innymi przez pokrycie jej roztworem topnika. Jak się powszechnie uważa, zabieg topnikowania ma na celu zapewnienie prawidłowego przebiegu reakcji zachodzących podczas cynkowania. W skali przemysłowej stosuje się od dawna w charakterze topników, mieszaniny soli $ZnCl_2/NH_4Cl$, opierając się na ogólnie znanym już w latach dwudziestych ubiegłego wieku układem podwójnym $ZnCl_2/NH_4Cl$ wg Hachmeistera, w którym stwierdza się występowanie dwóch eutektyk: pierwszej przy zawartości 12% NH_4Cl o temperaturze topnienia $230^\circ C$ i drugiej przy zawartości 27% NH_4Cl o temperaturze topnienia $180^\circ C$. Oba roztwory eutektyczne mają dla technologa wady i zalety, związane ze zwilżalnością wytwarzaniem popiołów kąpieli.

Znane jest powszechnie zjawisko roztrawiania żelaza przez roztwór topnika, a tym samym wzbogacania topnika w żelazo. Z rozpuszczaniem żelaza spotykamy się także podczas zabiegu trawienia powierzchni wyrobu. Zakończeniem zabiegu trawienia jest zabieg płukania w wodzie. Dlatego wyłącznie od reżimu technologicznego przyjętego w zakładzie cynkowniczym zależy, czy z przygotowywanej powierzchni zostaną usunięte wszystkie powstałe związki żelazawe. Natomiast przy suszeniu naniesionego topnika mogą wydzielać się kwasy hydroksycynkowe, tzw. 1-ego stopnia trawienia, oraz może tworzyć się kwas solny (i amoniak) powodujący zachodzenie procesu 2-ego stopnia trawienia. Kwasy te wywierają silne działanie trawiące, dlatego też czas suszenia wyrobu po topnikowaniu wpływa na tworzenie się związków żelazowych, które już nie zostaną usunięte przed zanurzeniem wyrobu w kąpieli, a w konsekwencji na ilość wyprodukowanego twardego cynku. Można śmiało przyjąć, że głównym składnikiem twardego cynku jest Zn w ilości około 95%. Tak więc żelazo zawarte w topniku, przechodząc do kąpieli, może spowodować kilkunastokrotnie większe straty cynku niż cynku potrzebnego na wytworzenie powłoki. Niezależnie od tego powłoka cynkowa może charakteryzować się większą grubością z dodatkowymi wtrąceniami twardego cynku. Na dzień dzisiejszy obserwuje się niewiele prac prowadzonych nad redukcją powstawania faz międzymetalicznych i nad zwilżalnością powierzchni wyrobu w wyniku zastosowania nowego rodzaju topnika. Wyjątkiem takim jest publikacja dotycząca technologii Galfan autorstwa: Tong Liu, Ruina Ma, Yongzhe Fan, An Du, Xue Zhao, Ming Wen, Xiaoming Cao, pt.: "Effect of fluxes on wettability between the molten Galfan alloy and Q235 steel matrix". Surface and Coatings Technology, volume 337, 15 March 2018, pages 270–278. W pracy tej badano pięć topników oznaczonych jako: Z1-($ZnCl_2, NH_4Cl$), Z2-($ZnCl_2, NaF$), Z3-($ZnCl_2, NaCl, CaCl_2, SnCl_2, CeCl_3$), Z4-($ZnCl_2, NH_4Cl, KCl, BiCl_3$), Z5-($ZnCl_2, NH_4Cl, SnCl_2, KF$). Jednak większość znanych prac dotyczy modyfikacji kąpieli cynkowej poprzez wprowadzenie niewielkich dodatków stopowych m.in.: Ni, Bi, Al, Sn opisanych w znanej w Polsce książce autorstwa, P. Massa i P. Peisskera pt.: "Cynkowanie Ogniowe", Agencja Wydawnicza Placet, Warszawa 1998 r.

Ponadto znane jest z amerykańskiego opisu patentowego z 2019 roku, pt.: "Method and flux for hot galvanization" – United States, Patent Application Publication, Pub. No.: US 2019/0144983 A1 PINGER et al. Pub. Date: May 16, 2019 – autorstwo patentu: Applicant: Fontaine Holdings NV, Houthalen (BE), Inventors: Thomas Pinger, Haltern am See (DE); Lars Baumgürtel, Nottuln (DE); Assignee: Fontaine Holdings NV, Houthalen (BE); w którym opisano skład chemiczny nowego topnika składającego się: z chlorku cynku, chlorku amonowego i ewentualnie co najmniej jednej soli metalu ziem alkalicznych i/lub metalu i co najmniej jednej soli aluminium i/lub co najmniej jednej soli srebra oraz chlorku glinu i/lub chlorku srebra. Przy czym w amerykańskim patencie poprzez metale ziem alkalicznych rozumie się metale z grupy: litu (Li), sodu (Na), potasu (K), rubidu (Rb), cezu (Cs), berylu (Be), magnezu (Mg), wapnia (Ca), strontu (Sr) i baru (Ba) i ich kombinacje. Przy stanie techniki procesu cynkowania ogniowego w osłonie gazu obojętnego typu dwutlenek węgla lub dwutlenek węgla/argon lub argon nie jest znana i opisana w literaturze.

Powyższe niedogodności zostały zredukowane w rozwiązaniu według wynalazku, w którym opracowano sposób cynkowania zanurzeniowego powierzchni elementów polegający na czyszczeniu, trawieniu i topnikowaniu obróbczego elementu. W rozwiązaniu tym trawienie powierzchni elementu dokonuje się roztworem kwasu solnego HCl, po czym wprowadza się element w operację topnikowania umieszczając element w roztworze wodnym z rozpuszczonymi solami cynku i amonu połączonym składnikowo z chlorkiem miedzi $CuCl_2$ o zawartości od 0% do 10% jako dodatek do chlorku cynku $ZnCl_2$,

w ilości od 1,5% do 3%, przy czym w kolejnej operacji przed zanurzeniem elementu obróbczego w kąpeli cynkowej tworzy się o grubości od 1 do 5 cm poduszkę gazu obojętnego typu CO₂ lub Argon lub Argon/CO₂ w stosunku 82% do 18% poprawiając tym warunki do cynkowania.

W rozwiązaniu według wynalazku, w którym proponowane chlorki miedzi mogą spowodować zmniejszenie ilości wydzielania twardego cynku, który wzrasta na cząstkach popiołu oraz zmniejszenie przenoszenia cząstek żelaza do kąpeli cynkowniczej, a tym samym zmniejszenie zużycia cynku podczas cynkowania. Zastosowany topnik ma kluczowe znaczenie dla zużycia cynku w procesie metalizacji zanurzeniowej oraz w kształtowaniu warstw stopowych w powłoce cynkowej, a tym samym pośrednio wpływa również na odporność korozyjną wyrobu.

Nowy topnik do cynkowania ogniowego, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że zawiera oprócz ogólnie stosowanych chlorków cynku i chlorków amonowych dodatek chlorku miedzi. Zaletą kąpeli topnika, według wynalazku jest to, że tak dobrany jej skład zapewnia uzyskanie szczelnej powłoki o jednakowej żądanej grubości i błyszczącym wyglądem, bez wad mikrostruktury, która skutecznie zabezpiecza wyroby stalowe przed korozją. Ponadto uzyskana powłoka cynkowa charakteryzuje się mniejszą grubością, co wpływa na zmniejszone zużycie cynku. I tak dla przykładu: dodatek chlorku miedzi do chlorku cynku w roztworze topnika w ilości 2% powoduje zmniejszenie warstwy stopowej w powłoce cynkowej o 12%, co w przeliczeniu na zużycie cynku dla średniej grubości powłoki ok. 80 μm daje oszczędności rzędu 9,6 μm czyli 69 g cynku/m². Zatem dla standardowej grubości wyrobów ze stali (29 m²/tonę) wynosi 2 kg do tony ocynkowanych elementów, co przy przerobie 1000 ton na jeden miesiąc daje oszczędności rzędu 2 ton cynku czyli 24 ton cynku w ciągu roku, nie licząc zmniejszonego udziału twardego cynku.

Ponadto aby zintensyfikować oszczędności w zużyciu cynku podczas kształtowania powłoki cynkowej na powierzchni wyrobu ze stali oraz powstawania twardego cynku w kąpeli cynkowniczej, według wynalazku, zaleca się prowadzić proces cynkowania ogniowego w osłonie gazu obojętnego typu dwutlenek węgla lub dwutlenek węgla/argon lub argon.

Kąpiel cynkownicza ma kontakt z atmosferą otoczenia czyli z atmosferą utleniającą. W tym wypadku można się spodziewać, że w kąpeli cynkowniczej po pewnym czasie powstaną tlenki cynku i również tlenki żelaza. Tym samym ukształtowane zostaną warunki termodynamiczne zmniejszające stopień przechłodzenia ΔT dla faz międzymetalicznych z układu termodynamicznego typu: Zn-Fe. Wydaje się, że szczególnie zjawisko to będzie się nasilać podczas wprowadzania wyrobu do kąpeli cynkowniczej. Wtedy to część powietrza otoczenia jest zasysana do ciekłego cynku i zastosowanie według wynalazku, gazu obojętnego cięższego od powietrza typu argon/dwutlenek węgla to niekorzystne zjawisko ograniczy. Ponadto kąpiel cynkownicza intensywniej jest oczyszczana z popiołu, co prowadzi do otrzymania błyszczącej powłoki cynkowej bez wad mikrostruktury, która skutecznie zabezpiecza wyroby stalowe przed korozją oraz w konsekwencji zmniejsza zużycie cynku. Cząstka popiołu w kąpeli cynkowniczej stanowi potencjalny zarodek twardego cynku. Wyeliminowanie podkładek do zarodkowania twardego cynku zmniejsza zużycie cynku w ogólnym bilansie procesu cynkowania zanurzeniowego.

Natomiast zastosowanie metody cynkowania z użyciem gazu obojętnego według wynalazku, powoduje odcięcie od atmosfery otoczenia powierzchni kąpeli cynkowniczej a tym samym redukcję powstania tlenków w kąpeli cynkowniczej zmniejszając odpady cynkownicze, zgary, popiół cynkowniczy i tzw. twardego cynku. Ponadto gaz obojętny, który zostanie "zassany" przez cynkowany wyrób ma właściwości rafinujące ciekły cynk czyli będzie oczyszczał z zanieczyszczeń kąpiel cynkowniczą znajdującą się tuż przy powierzchniach wyrobu stalowego. W sumie chwilowe wdmuchiwanie gazu obojętnego bezpośrednio na powierzchnię kąpeli cynkowniczej zmniejsza zużycie cynku oraz przyczynia się do wytworzenia powłoki cynkowej o lepszych walorach estetycznych czyli bez wad. Zmniejszona liczba wad powierzchniowych wpływa na poprawę odporności na korozję wyprodukowanej powłoki cynkowej.

Szczegółowy opis wynalazku z zastosowaniem przykładowo topnika:

P r z y k ł a d I

Wykonano zabieg cynkowania zanurzeniowego/ogniowego w temperaturze 450°C. Przygotowanie powierzchni polegało na trawieniu w roztworze kwasu solnego (HCl). Wykonano dwie serie badań w których zastosowano różne topniki. W jednej roztwór wodny składający się z ZnCl₂ i CuCl₂ (w stosunku 20:1) w drugim topnik komercyjny TF60 składający się z chlorków cynku i amonu. Po wykonanym zabiegu cynkowania została zmierzona warstwa stopowa cynku która wykazała że zastosowanie pierwszego topnika spowodowało że grubość ta wynosiła 75% grubości otrzymanej przy zastosowaniu topnika komercyjnego

Przykład II

Wykonano zabieg cynkowania zanurzeniowego/ogniowego w temperaturze 450°C. Przygotowanie powierzchni polegało na trawieniu w roztworze kwasu solnego (HCl). Wykonano dwie serie badań w których zastosowano różne topniki. W jednej roztwór wodny składający się z ZnCl₂ i CuCl₂ (w stosunku 20:1) w drugim topnik składający się z mieszaniny NH₄Cl i ZnCl₂ (II eutektyka). Po wykonanym zabiegu cynkowania została zmierzona warstwa stopowa cynku która wykazała że zastosowanie pierwszego topnika spowodowało że grubość ta wynosiła 66% grubości otrzymanej przy zastosowaniu topnika komercyjnego dla eutektyki typu II.

Przykład III

Wykonano zabieg cynkowania zanurzeniowego/ogniowego w temperaturze 450°C. Przygotowanie powierzchni polegało na trawieniu w roztworze kwasu solnego (HCl). Wykonano dwie serie badań w których zastosowano różne topniki, W jednej roztwór wodny komercyjnego topnika składający się z ZnCl₂ i NH₄Cl w drugim przypadku topnik składający się z topnika komercyjnego, jak w pierwszym przypadku z dodatkiem 2% CuCl₂. Po wykonanym zabiegu cynkowania została zmierzona grubość powłoki cynkowej, która wykazała, że zastosowanie drugiego topnika z dodatkiem 2% CuCl₂ spowodowało, że grubość ta wynosiła 88% grubości otrzymanej przy zastosowaniu topnika komercyjnego.

Przykład IV

Wykonano zabieg cynkowania zanurzeniowego/ogniowego w temperaturze 450°C. Przygotowanie powierzchni polegało na trawieniu w roztworze kwasu solnego (HCl). Wykonano dwie serie badań w których zastosowano różne topniki. W jednej roztwór wodny komercyjnego topnika składający się z ZnCl₂ i NH₄Cl w drugim przypadku topnik składający się z topnika komercyjnego, jak w pierwszym przypadku z dodatkiem 5% CuCl₂. Po wykonanym zabiegu cynkowania została zmierzona grubość powłoki cynkowej, która wykazała, że zastosowanie drugiego topnika z dodatkiem 5% CuCl₂ spowodowało, że grubość ta wynosiła 86% grubości otrzymanej przy zastosowaniu topnika komercyjnego.

Przykład V

Wykonano zabieg cynkowania zanurzeniowego/ogniowego w temperaturze 450°C. Przygotowanie chemicznie powierzchni wyrobów ze stali polegało na trawieniu w roztworze kwasu solnego (HCl). Wykonano dwie serie badań w których wdmuchiowano gaz obojętny do wytworzenia atmosfery ochronnej nad powierzchnię lustra cynku. W jednej serii zastosowano jako gaz obojętny dwutlenek węgla CO₂ natomiast w drugiej serii mieszaninę Argon/CO₂, w której zawartość argonu do dwutlenku węgla jest jak 82% do 18% lub Argon. Po wykonanym zabiegu cynkowania została zważona ilość zebranego popiołu oraz ocena wizualna powierzchni elementów.

Stwierdzono, że ilość popiołów dla tych samych wyrobów ze stali w zależności od użytego gazu zmniejszyła się o 27 do 33%. Zatem w kąpeli cynkowej wytworzono mniejszą ilość popiołów, które są powodem niejednokrotnie pojawienia się wad powłoki, a część produktów wypalania topnika utworzyło tzw. podkładki do zarodkowania heterogenicznego twardego cynku. Konsekwencją tego zjawiska jest zmniejszenie zużycia cynku w zaproponowanej technologii. Powierzchnia wytworzonej powłoki cynkowej na powierzchni wyrobów ze stali była zwarta i błyszcząca, powłoka bez wad.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób cynkowania zanurzeniowego wyrobu ze stali polegający na czyszczeniu, trawieniu i topnikowaniu powierzchni obróbczego elementu, **znamienny tym**, że trawienie powierzchni elementu dokonuje się roztworem kwasu solnego HCl, po czym wprowadza się element w operację topnikowania umieszczając element w roztworze wodnym z rozpuszczonymi solami cynku i amonu połączonym składnikowo z chlorkiem miedzi CuCl₂ o zawartości od 0% do 10% jako dodatek do chlorku cynku ZnCl₂ w ilości od 1,5% do 3% przy czym w kolejnej operacji przed zanurzeniem elementu obróbczego w kąpeli cynkowej tworzy się o grubości od 1 cm do 5 cm poduszkę gazu obojętnego typu CO₂ lub Argon lub Argon/CO₂ w stosunku 82% do 18%.