

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1760

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.11.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.11.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/00125668**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.02.2004**
(Věstník č. 2/2004)

(86) PCT číslo: **PCT/EP2001/013671**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO2002/042512**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 23 C 2/06

C 23 C 2/30

(71) Přihlašovatel:

GALVA POWER GROUP N. V., Halen, BE;

(72) Původce:

Warichet David, Bruxelles, BE;

Van Herck Karel, Mechelen, BE;

Van Lierde André, Brixelles, BE;

Gerain Nathalie, Louvain-la-Neuve, BE;

Matthijs Edward, Wetteren, BE;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Tavidlo a způsob zinkování ponorem

(57) Anotace:

Tavidlo pro zinkování ponorem obsahuje od 60 do 80 % hmotnosti chloridu zinečnatého, 7 až 20 % hmotnosti chloridu amonného, 2 až 20 % hmotnosti činidla modifikujícího tekutost obsahujícího alespoň jeden alkalický kov nebo kov alkalických zemin, 0,1 až 5 % hmotnosti alespoň jedné z následujících sloučenin: chlorid nikelnatý, chlorid kobaltnatý, chlorid manganatý, a 0,1 až 1,5 % hmotnosti alespoň jedné z následujících sloučenin: chlorid olovnatý, chlorid cínatý, chlorid bizmutitý, chlorid antimonitý.

181514/KB

Tavidlo a způsob zinkování ponorem

Oblast techniky

Vynález se obecně týká tavidla a tavidlové lázně pro zinkování ponorem, způsobu zinkování ponorem železného nebo ocelového výrobku a lázně pro zinkování ponorem.

Dosavadní stav techniky

Konvenční zinkování ponorem spočívající v ponoření železného nebo ocelového výrobku do lázně roztaveného zinku vyžaduje pečlivou povrchovou úpravu výrobku určeného k zinkování ponorem, aby bylo dosaženo adheze, kontinuity a jednotnosti zinkového povlaku. Konvenční způsob úpravy povrchu železného nebo ocelového výrobku určeného k zinkování ponorem je dodání tavidla za sucha, při kterém se na povrch výrobku nanese film tavidla. V rámci této úpravy se povrch výrobku obecně odmastí a následně opláchne, potom čistí v kyselině a následně opět opláchne a nakonec se provede dodávka tavidla za sucha, která spočívá v tom, že se výrobek ponoří do tavidlové lázně a následně vysuší. Základními látkami použitými při uvedené dodávce tavidla za sucha jsou obecně chlorid zinečnatý a chlorid amonný.

Je velmi dobře známo, že zlepšení vlastností výrobků pozinkovaných ponorem může být dosaženo legováním zinku hliníkem. Tak například přidání 5 % hliníku poskytne slitinu

zinku a hliníku mající nejnižší teplotu tavení. Tato slitina má zlepšenou tekutost ve srovnání s čistým zinkem. Kromě toho povlaky získané za použití této slitiny mají větší odolnost vůči korozi (dvakrát až šestkrát lepší ve srovnání s povlakem získaným za použití pouze čistého zinku), zlepšenou tvarovatelnost a lepší natíratelnost než povlaky získané zinkováním ponorem za použití čistého zinku. Kromě toho mohou být touto technologií zinkování ponorem získány povlaky, které jsou prosté olova.

Nicméně použití konvenčních tavidel při zinkování ponorem ze slitiny zinku a hliníku má za následek různé vady v takto získaných povlacích. Zejména některé plošky povrchu výrobku určeného k pozinkování ponorem mohou zůstat nepovlečeny nebo jsou povlečeny nedostatečně anebo povlak může obsahovat erupční praskliny, černé skrvky nebo dokonce krátery, které způsobují, že výrobek má nepříjemnou finální úpravu nebo/a nedostatečnou odolnost proti korozi. Vzhledem k tomu byl proveden výzkum směřující k vývoji tavidel, které by byly vhodnější pro zinkování ponorem z lázně slitiny zinku a hliníku. Vzdor tomuto úsilí jsou všechna takto vyvinutá a dosud známá tavidla neuspokojivá v případě zinkování ponorem železných nebo ocelových výrobků v zinko-hliníkových lázních prováděným žaržovitě, tj. v případě zinkování ponorem jednotlivých výrobků.

Cílem vynálezu je takto poskytnout tavidlo, které by bylo schopné poskytnout kontinuální, jednotnější, hladčí a prázdných míst prosté povlaky na železných nebo ocelových výrobcích při zinkování ponorem v taveninách zinko-hliníkových slitin. Tento problém je vyřešen tavidlem nárokováným v dále uvedeném nároku 1.

Podstata vynálezu

Tavidlo pro zinkování ponorem podle vynálezu obsahuje:

- 60 až 80 % hmotnosti chloridu zinečnatého (ZnCl_2),
- 7 až 20 % hmotnosti chloridu amonného (NH_4Cl),
- 2 až 20 % hmotnosti alespoň jedné soli alkalického kovu nebo kovu alkalickýc zemin,
- 0,1 až 5 % hmotnosti alespoň jedné z následujících sloučenin: NiCl_2 , CoCl_2 a MnCl_2 a
- 0,1 až 1,5 % hmotnosti alespoň jedné z následujících sloučenin: PbCl_2 , SnCl_2 , SbCl_3 a BiCl_3 .

Pod pojmem "pozinkování ponorem" se zde rozumí pokovování železného nebo ocelového výrobku ponořením do lázně roztaveného zinku nebo roztavené slitiny zinku, prováděné kontinuálním nebo šaržovitým způsobem.

Takové tavidlo, ve kterém se jednotlivé hmotnostní procentické údaje vztahují k hmotnostním množstvím sloučeniny nebo skupiny sloučenin vztaženým na celkovou hmotnost tavidla, umožňuje poskytnout kontinuální, rovnoměrnější, hladčí a prázdných míst prosté povlaky na železných nebo ocelových výrobcích získané zinkováním ponorem v lázni zinko-hliníkových slitin, zejména v případě, kdy se zinkování provádí šaržovitě.

Zvolené množství chloridu zinečnatého zajišťuje dobré pokrytí výrobku určeného k zinkování ponorem a účinně brání oxidaci výrobku v průběhu sušení výrobku před jeho zinkováním ponorem.

Množství chloridu amonného je zvoleno tak, aby se dosáhlo dostatečné leptacího účinku v průběhu zinkování ponorem s cílem odstranit zbytkovou rez nebo nedostatečně mořené skvrny, přičemž se zabrání tvorbě černých míst, tj. nepokrytých oblastí výrobku určeného k zinkování ponorem.

Alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin ve formě jejich solí jsou použity s cílem modifikovat účinnost roztavených solí, jak to ještě bude vysvětleno níže.

O následujících sloučeninách: NiCl_2 , CoCl_2 a MnCl_2 se předpokládá, že v důsledku synergického účinku ještě dále zlepšují smáčivost ocele v roztaveném kovu.

Přítomnost 0,1 až 1,5 % hmotnosti alespoň jedné z následujících sloučenin: PbCl_2 , SnCl_2 , BiCl_3 a SbCl_3 v tavidle umožňuje zlepšit smáčení železného nebo ocelového výrobku pokrytého tímto tavidlem roztaveným zinkem v lázni pro zinkování ponorem.

Další výhodou tavidla podle vynálezu je to, že má široké pole použitelnosti. Jak již bylo uvedeno, je tavidlo podle vynálezu obzvláště vhodné pro žaržovité zinkování ponorem za použití zinkohliníkových slitin, ale také čistého zinku. Kromě toho může být tavidlo podle vynálezu použito při kontinuálním zinkování ponorem za použití buď lázně zinko-hliníkové slitiny nebo lázně čistého zinku, například při zinkování drátů, trubek nebo svitků (plechy).

Výraz "čistý zinek" je zde použit jako protiklad k zinko-hliníkovým slitinám a je jasné, že lázně pro zinkování

ponorem tvořené čistým zinkem mohou také obsahovat některé přísady, jakými jsou například Pb, Sb, Bi, Ni a Sn.

Výhodné množství chloridu zinečnatého se pohybuje mezi 70 a 78 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost tavidla. Pokud jde o chlorid amonný, činí jeho výhodné množství 11 až 15 % hmotnosti. Obsah chloridu nikelnatého v tavidle výhodně činí 1 % hmotnosti. Tavidlo by mělo dále obsahovat 1 % hmotnosti chloridu olovnatého.

Pokud jde specificky o alkalické kovy a kovy alkalických zemin, jsou tyto kovy výhodně zvoleny z množiny (kovy jsou seřazeny v řadě, ve které se výhodnost kovů postupně snižuje) zahrnující Na, K, Li, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Tavidlo bude výhodně obsahovat směs těchto alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, poněvadž vykazují synergický účinek, který umožňuje regulovat teplotu tavení a viskozity roztavených solí a tudíž smáčivost povrchu výrobku toztaveným zinkem nebo roztavenou slitinou zinku a hliníku. Rovněž se předpokládá, že tyto kovy udělují tavidlu vyšší tepelnou odolnost. Výhodně tavidlo obsahuje 6 % hmotnosti chloridu sodného a 2 % hmotnosti chloridu draselného.

V rámci dalšího předmětu vynálezu je navržena tavidlová lázeň pro zinkování ponorem, ve které je určité množství výše definovaného tavidla rozpuštěno ve vodě. Koncentrace tavidla v tavidlové lázni se může pohybovat mezi 200 a 700 g/l, výhodně mezi 350 a 550 g/l a nejvýhodněji mezi 500 a 550 g/l. Tato tavidlová lázeň je obzvláště vhodná pro zinkování ponorem za použití zinko-hliníkových lázní, přičemž však může být rovněž použita v případě lázní pro zinkování ponorem tvořených čistým zinkem, a to při provádění zinkování ponorem kontinuálním nebo šaržovým způsobem.

Tavidlová lázeň by měla být výhodně udržována na teplotě mezi 50 a 90 °C, výhodně na teplotě mezi 60 a 80 °C a nejvýhodněji na teplotě 70 °C.

Uvedená tavidlová lázeň může rovněž obsahovat 0,01 až 2 % objemu neionogenního povrchově aktivního činidla, jakým je například neionogenní povrchově aktivní činidlo Merspol HCS od společnosti Du Pont de Nemours, neionogenní povrchově aktivní činidlo FX701 od společnosti Henkel, nebo smáčedlo Netzmittel B od společnosti Lutter Galvanotechnik GmbH.

V rámci dalšího předmětu vynáleu je navržen způsob zinkování ponorem železného nebo ocelového výrobku. Při prvním procesním stupni a) se výrobek podrobí odmaštění v odmašťovací lázni. Touto odmašťovací lázní může být ultrazvuková odmašťovací lázeň. Potom ve druhém procesním stupni b) se výrobek opláchne. Při dalších procesních stupních c) a d) se výrobek podrobí mořicímu zpracování a následně se opláchne. Je samozřejmé, že tyto stupně předběžného zpracování mohou být opakovány individuálně nebo v cyklech. Celý cyklus předběžného zpracování (tj. stupně a) až d)) se výhodně provádí dvakrát. V následujícím procesním stupni e) se výrobek ošetří v tavidlové lázni podle vynálezu k poskytnutí filmu tavidla na povrchu výrobku. Tento výrobek může být ponořen do tavidlové lázni po dobu až 10 minut, avšak výhodně po dobu nepřekračující 5 minut. Výrobek opatřený filmem tavidla se potom vysuší (procesní stupeň f). V následném stupni (procesní stupeň g) se výrobek ponoří do horké lázně pro zinkování ponorem k získání vrstvy kovu na jeho povrchu. Doba máčení v této lázni závisí na velikosti a tvaru výrobku určeného k zinkování ponorem, na požadované tloušťce povlaku a na obsahu hliníku (v případě, že se zinkování ponorem provádí za použití slitinyx zinku a hliníku). Nakonec se výrobek z lázně pro zinkování ponorem

vyjme a ochladí (stupeň h). To může být provedeno buď ponořením výrobku do vody nebo jednoduše vychladnutím výrobku na vzduchu.

Bylo zjištěno, že způsob podle vynálezu umožňuje uložení kontinuálních, rovnoměrnějších, hladkých a prázdných míst prostých povlaků na individuální železné nebo ocelové výrobky, zejména v případě, kdy se použije lázeň pro zinkování ponorem tvořená slitinou zinku a hliníku. Tento způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný pro šaržovité zinkování ponorem jednotlivých železných nebo ocelových výrobků a rovněž umožňuje získat takové zlepšené povlaky na drátech, trubkách nebo svitcích, kontinuálně vedených skrze jednotlivé procesní stupně. Kromě toho mohou být při tomto způsobu podle vynálezu rovněž použity lázně pro zinkování ponorem obsahující čistý zinek. V souladu s tím je lázní pro zinkování ponorem ve stupni g) výhodně lázeň roztaveného zinku, která může obsahovat 0 až 56 % hmotnosti hliníku a 0 až 1,6 % hmotnosti křemíku. Specificky to znamená, že jako lázně pro zinkování ponorem mohou být použity velmi dobře známé slitiny, jakými jsou například slitiny:

- Supergalva od společnosti Mitsui Mining & Smelting Co., Japonsko, která v podstatě obsahuje 3 až 7 % hmotnosti hliníku, 0 až 3 % hmotnosti hořčíku, 0 až 0,1 % hmotnosti sodíku, přičemž zbytek je tvořen zinkem;
- Galfan od společnosti International Lead Zinc Research Organization, Inc., která v podstatě obsahuje 4,2 až 7,2 % hmotnosti hliníku, 0,33 až 0,10 % hmotnosti směsi kovů, přičemž zbytek je tvořen zinkem; nebo
- Galvalume od společnosti BIEC International, Inc., která v podstatě obsahuje 55 % hmotnosti hliníku, 1,6

% hmotnosti křemíku, přičemž zbytek je tvořen zinkem.

Ve stupni f) se výrobek výhodně suší v nuceném proudě vzduchu zahřátém na teplotu mezi 200 a 350 °C, výhodněji na teplotu 250 °C. Kromě toho je třeba uvést, že povrch výrobku bude mít výhodně teplotu mezi 170 až 200 °C předtím, než je ponořen do lázně pro zinkování ponorem ve stupni g). Ze stejného důvodu opětovného roztavení tuhé kovové vrstvy se výrobek výhodně pohybuje v lázni pro zinkování ponorem v průběhu alespoň několika prvních minut potom, co byl do lázně zaveden. Míchání by mělo být přerušeno předtím, než se výrobek vyjme z lázně pro zinkování ponorem, aby se zabránilo usazení nečistot a pěny nacházejících se na hladině lázně. Obecně platí, že čím tlustší a objemnější je výrobek, tím intenzivnější míchání musí být. Kromě toho může být do lázně pro zinkování ponorem zaváděn inertní plyn, jakým je například dusík (N_2) nebo argon (Ar), výhodně ve formě jemných bublinek s cílem dosáhnout bublání lázně.

Je třeba uvést, že způsob podle vynálezu je vhodný pro zinkování ponorem ocelových výrobků zhotovených z rozmanitých ocelí. Použitím tohoto způsobu mohou být zinkovány ponorem zejména ocelové výrobky mající obsah uhlíku až 0,25 % hmotnosti, obsah fosforu mezi 0,005 a 0,1 % hmotnosti a obsah křemíku mezi 0,0005 a 0,5 % hmotnosti.

V rámci dalšího předmětu vynálezu je navržena lázeň pro zinkování ponorem. Tato lázeň obsahuje:

- až 56 % hmotnosti hliníku,

- 0,005 až 0,15 % hmotnosti antimonu nebo/a 0,005 až 0,15 % hmotnosti bizmutu,
- nejvýše 0,005 % hmotnosti olova, nejvýše 0,005 % hmotnosti kadmia a nejvýše 0,002 % hmotnosti cínu, přičemž
- zbytek je v podstatě tvořen zinkem.

Taková lázeň pro zinkování ponorem umožňuje získat zlepšené povlaky na železných nebo ocelových výrobcích. Předpokládá se, že přítomnost zvolených koncentrací antimonu nebo/a bismutu v této lázni pro zinkování ponorem v kombinaci s omezenými koncentracemi olova, kadmia a cínu zlepšuje odolnost proti tvorbě bílé rzi a intergranulární korozi získaných povlaků. To lze zejména pozorovat v případě, kdy se obsah hliníku pohybuje mezi 2 a 56 % hmotnosti. Kromě toho jsou získané povlaky hladké a mají přitažlivý vzhled. Tato lázeň pro zinkování ponorem je obzvláště vhodná pro použití při způsobu podle vynálezu.

Jak bylo uvedeno, mohou být antimon nebo bizmut, o kterých se předpokládá, že mají stejný účinek v lázni pro zinkování ponorem, přítomny v lázni v předepsaných množstvích separátně nebo společně. Nicméně výhodný je obsah antimonu 0,005 až 0,04.

V rámci jiné formy provedení je lázeň pro zinkování ponorem založena na kompozici Galfan, ke které je přidán bizmut nebo/a antimon ve výše uvedených množstvích. V souladu s tím obsahuje lázeň pro zinkování ponorem (ve hmotnostních množstvích):

4,2 až 7,2 % hliníku,
0,005 až 0,15 % antimonu nebo/a
0,005 až 0,15 % bizmutu,

nejvýše 50 ppm olova, jakož i
0,03 až 0,10 % směsných kovů,
nejvýše 150 ppm křemíku,
nejvýše 750 ppm železa,
nejvýše 50 ppm kadmia,
nejvýše 20 ppm cínu, přičemž
zbytek je tvořen zinkem,
kde množství křemíku, železa, kadmia a cínu jsou typické pro
kompozici Galfan. Lázeň pro zinkování ponorem může rovněž
obsahovat malá množství hořčíku, mědi, zirkonu nebo titanu. Je
však třeba uvést, že na rozdíl od konvenčních specifikací
kompozice Galfan by tato lázeň měla výhodně obsahovat:
ne více než 10 ppm, výhodněji ne více než 5 ppm, cínu,
ne více než 25 ppm, výhodněji ne více než 12 ppm, olova,
ne více než 25 ppm, výhodněji ne více než 12 ppm, kadmia.
O těchto kovech se totiž předpokládá, že podporují
intergranulární korozi. Kromě toho by uvedená lázeň pro
zinkování ponorem neměla obsahovat více než 500 ppm, výhodněji
více než 150 ppm hořčíku. Omezení množství hořčíku zlepšuje
finální vzhled povrchu získaných výrobků.

Za účelem bližšího objasnění vynálezu budou v následující
části popisu detailněji popsána výhodná provedení tavidla podle
vynálezu, lázně pro zinkování ponorem podle vynálezu a způsobu
zinkování ponorem podle vynálezu.

Tavidlo podle vynálezu umožňuje vytvoření kontinuálního,
rovnoměrnějšího, hladčího a prázdných míst prostého povlaku,
zejména při šaržovitém zinkování ponorem železných nebo
ocelových výrobků. V rámci výhodného provedení tavidlo podle
vynálezu má následující složení:

75 % hmotnosti chloridu zinečnatého,
15 % hmotnosti chloridu amonného,
6 % hmotnosti chloridu sodného,

- 2 % hmotnosti chloridu draselného,
- 1 % hmotnosti chloridu nikelnatého a
- 1 % hmotnosti chloridu olovnatého.

Způsob podle vynálezu hlavně zahrnuje stupně předběžného ošetření železného nebo ocelového výrobku určeného k zinkování ponorem, ošetření tavidlem, povlečení v lázni pro zinkování ponorem tvořenou roztavenou slitinou zinku a hliníku. Tento způsob je použitelný pro širokou paletu ocelových výrobků, jakými jsou například velké konstrukční ocelové díly pro věže, mosty a průmyslové nebo zemědělské budovy, potrubí různých tvarů, ploty podél železničních kolejí, ocelové díly podvozků vozidel (závěsná ramena, díly pro uložení motorů....), odlitky a malé součástky.

Předběžné ošetření výrobku se nejdříve provádí namočením výrobku určeného k zinkování ponorem po dobu 15 až 60 minut do alkalické odmašťovací lázně obsahující: směs solí zahrnující převážně hydroxid sodný, uhličitán sodný, polyfosforečnan sodný, jakož i směs tenzidů, jako například Solvopol SOP a Emulgator SEP od společnosti Lutter Galvanotechnik GmbH. Koncentrace této směsi solí se výhodně pohybuje mezi 2 a 8 % hmotnosti, zatímco koncentrace směsi tenzidů se výhodně pohybuje mezi 0,1 a 5 % hmotnosti. Tato odmašťovací lázeň se udržuje na teplotě 60 až 80 °C. Lázeň je opatřena generátorem ultrazvuku, který asistuje při odmašťování. Po tomto stupni následuje dvojí promytí vodou.

Toto předběžné ošetření potom pokračuje mořícím stupněm, při kterém se výrobek namočí po dobu 60 až 180 minut do 10 až 22% vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové obsahujícího inhibitor (hexamethylentetramin, ...) a tato lázeň se udržuje na teplotě 30 až 40 °C. Toto ošetření se provádí za účelem

odstranění šupin, okují a rzi z výrobku. Po tomto mořícím stupni opět následuje dvojí opláchnutí. Opláchnutí po moření se výhodně provádí ponořením výrobku do nádoby s vodou mající hodnotu pH nižší než 1 po dobu méně než 3 minut, výhodněji po dobu asi 30 sekund. Je samozřejmé, že tento odmašťovací a mořící stupeň může být v případě potřeby opakován.

Ošetření tavidlem se provádí v tavidlové lázni, ve které je výše uvedené tavidlo rozpuštěno ve vodě. Tavidlová lázeň, ve které je tavidlo přítomno výhodně v koncentraci 350 až 550 g/l, se udržuje na teplotě asi 70 °C a její hodnota pH činí 1,5 až 4,5. Výrobek se namočí do tavidlové lázně po dobu nejvýše 10 minut, výhodně po dobu asi 3 až 5 minut, přičemž se na povrchu výrobku vytvoří vrstva mokrého tavidla.

Výrobek se potom vysuší v nuceném proudu vzduchu majícího teplotu asi 250 °C. Je třeba uvést, že tavidlo má vysokou tepelnou odolnost. Výrobek může být potom vysušen horkým vzduchem, aniž by došlo k výrazné korozi výrobku. Navíc se výrobek výhodně vysuší do té míry, že jeho povrch má teplotu mezi 170 a 200 °C. Je však zřejmé, že toto předehřátí výrobku před jeho zinkování ponorem nemusí být provedeno v průběhu sušícího stupně následujícího po ošetření tavidlem. Toto předehřítí může být provedeno separátně v samostatném předehřívacím stupni a to buď přímo po vysušení výrobku nebo v případě, že výrobek není zinkován ponorem bezprostředně po jeho vysušení, až v pozdějším následném stupni.

Při tomto výhodném způsobu provedení způsobu podle vynálezu lázeň pro zinkování ponorem výhodně obsahuje (ve hmotnostních procentech):

4,2 až 7,2 % hliníku,

0,005 až 0,15 % antimonu nebo/a

0,005 až 0,15 % bizmutu,
nejvýše 50 ppm olova,
nejvýše 50 ppm kadmia,
nejvýše 20 ppm cínu,
0,03 až 0,10 % směsných kovů,
nejvýše 150 ppm křemíku,
nejvýše 750 ppm železa, přičemž
zbytek je tvořen zinkem.

Tato lázeň pro zinkování ponorem se udržuje na teplotě 380 až 700 °C.

Výrobek opatřený tavidlem a výhodně předeřhřátý se namočí po dobu 1 až 10 minut do uvedené lázně pro zinkování ponorem. Je samozřejmé, že doba ponoření výrobku v lázni pro zinkování ponorem hlavně závisí na celkové velikosti a tvaru výrobku a na požadované tloušťce povlaku. V průběhu prvních minut ponoření výrobku se s výrobkem výhodně v lázni pohybuje tak, aby se podpořilo opětovné roztavení ztuhlé kovové vrstvy, která byla vytvořena na povrchu výrobku. Kromě toho se lázeň výhodně probublává zaváděním do lázně pro zinkování ponorem dusíku ve formě proudu jemných bublinek. Toho může být dosaženo například umístěním difuzoru plynu, zhotoveného z keramického nebo slinovaného ocelového materiálu, do lázně pro zinkování ponorem. Po uplynutí příslušné doby ponoření se povlečený výrobek vyzvedne z lázně přiměřenou rychlostí k tomu, aby mohla tekutá slitina volně stéci z výrobku a aby zanechala na výrobku hladký, nezvlněný, kontinuální povlak.

Nakonec se ochlazení povlečeného výrobku provede jeho ponořením do vody, mající teplotu 30 až 50 °C, nebo ponecháním na vzduchu. Výsledkem je kontinuální, rovnoměrný a hladký povlak prostý trhlin, holých míst, zdrsnění nebo nerovností.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují vlastní rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části. V rámci těchto příkladů se tři různé vzorky ocelí ošetří třemi různými formami provedení způsobu podle vynálezu. Chemické analýzy všech vzorků oceli byly provedeny spektroskopicky za použití zařízení OBLF QS750.

Příklady provedení

Příklad 1

V rámci první formy provedení způsobu podle vynálezu byla ošetřena ocelová destička s referečním označením 2130, mající velikost 100 x 100 mm a tloušťku 2 mm. Složení oceli 2130 bylo následující:

uhlík:	0,091,
niob:	0,003,
křemík:	0,005,
olovo:	0,001,
mangan:	0,353,
kobalt:	0,004,
fosfor:	0,009,
wolfram:	<0,003,
síra:	0,006,
hliník:	0,037,
chrom:	0,020,
nikl:	0,025,
molybden:	0,001,
měď:	0,009,
bor:	<0,0001,

titan: <0,001,
vanad: 0,004.

Tato deska 2130 byla nejdříve odmašťována po dobu 15 minut v alkalické odmašťovací lázni mající teplotu 70 °C a obsahující směs solí (hydroxid sodný, uhličitan sodný, polyfosforečnan sodný, ...) označovanou jako Solvopol SOP a 1 g/l směsi tenzidů označované jako Emulgator SEP; obě směsi jsou komerčně dostupné u společnosti Lutter Galvanotechnik GmbH. Lázeň byla opatřena ultrazvukovým generátorem podporujícím odmaštění. Po tomto stupni následoval oplachový stupeň provedený namočením destičky do dvou stacionárních oplachových lázní (neproudící kapalina). Toto předběžné ošetření potom pokračovalo mořícím stupněm, při kterém byla destička ponořena po dobu 40 minut do mořící lázně udržované na teplotě 30 °C a tvořené 15 až 22% vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové za účelem odstranění šupinek z této destičky. Tato mořící lázeň dále obsahuje 3 g hexamethylentetraminu na litr kyseliny chlorovodíkové (32%) a 2 g produktu C75 (od společnosti Lutter Galvanotechnik GmbH) na litr mořící lázně. Rovněž v tomto případě následovalo opláchnutí ve dvou následných oplachových lázních. Toto předběžné ošetření bylo potom opakováno: ultrazvukové odmaštění po dobu 15 minut, opláchnutí, moření po dobu 15 minut při teplotě 30 °C. Po tomto druhém mořícím stupni byla destička oplachována po dobu 15 minut ve stacionární oplachové lázni (oplachová lázeň 1) s hodnotou pH 0 a po dobu 5 minut v oplachové lázni (oplachová lázeň 2) s hodnotou pH 1 při teplotě místnosti.

Ošetření tavidlem bylo provedeno v tavidlové lázni obsahující 500 g/l tavidla, majícího složení:

- 75 % hmotnosti chloridu zinečnatého,
- 15 % hmotnosti chloridu amonného,
- 1 % hmotnosti chloridu olovnatého,

1 % hmotnosti chloridu nikelnatého,
6 % hmotnosti chloridu sodného a 2 % hmotnosti chloridu draselného; toto tavidlo je rozpuštěno ve vodě. Tavidlová lázeň byla udržována na teplotě asi 70 °C a její pH mělo hodnotu 4,2. Destička byla ponořena do tavidlové lázně po dobu 3 minut. Destička byla potom vysušena nuceným proudem vzduchu majícího teplotu 250 °C až do okamžiku, kdy povrch destičky měl teplotu mezi 170 a 200 °C.

Takto předeheřtá a tavidlem opatřená destička 2130 byla potom ponořena do lázně pro zinkování ponorem obsahující (hmotnostně):

5,42 % hmotnosti hliníku,
nejvýše 50 ppm olova,
nejvýše 50 ppm kadmia,
nejvýše 20 ppm cínu,
0,03 až 0,10 směsných kovů,
nejvýše 150 ppm křemíku,
nejvýše 750 ppm železa, přičemž
zbytek je tvořen zinkem.

Tato lázeň pro zinkování ponorem byla udržována na teplotě 450 °C. Po vyjmutí destičky z lázně pro zinkování ponorem byla destička ponechána vychladnout na vzduchu. Destička 2130 je opatřena kontinuálním, rovnoměrným, pórů-prostým a dokonale hladkým (bez kráterů) povlakem.

Příklad 2

V rámci tohoto příkladu bylo druhým provedením způsobu podle vynálezu zpracována ocelová destička s referenčním číslem 5808, mající velikost 100 x 100 mm a tloušťku 5 mm. Složení (ve hmotnostních procentech) ocelové destičky 5808 bylo následující:

uhlík:	0,095,
niob:	<0,001,
křemík:	0,204,
olovo:	0,002,
mangan:	0,910,
kobalt:	0,004,
fosfor:	0,016,
wolfram:	<0,003,
síra:	0,014,
hliník:	0,001,
chrom:	0,021,
nikl:	0,021,
molybden:	0,002,
měď:	0,008,
bor:	0,0002,
titan:	<0,001,
vanad:	0,004.

Tato destička byla nejdříve ponořena po dobu 15 minut do ultrazvukové alkalické odmašťovací lázně (stejně podmínky jako v případě ocelové destičky 2130 v příkladu 1) udržované na teplotě 70 °C a následně opláchnuta ve dvou oplachových lázních. Destička byla potom ponořena po dobu 120 minut do mořicí lázně obsahující 15 až 22 % HCl, 3 g hexamethylentetraminu na litr 32% HCl a 2 g produktu C75 (Lutter) na litr mořicí lázně. Mořicí lázeň byla udržována na teplotě 30 °C; destička byla potom opláchnuta ve dvou oplachových lázních. Ocelová destička byla potom podrobena druhému odmaštění a následnému opláchnutí, jakož i druhému moření po dobu 17 minut při teplotě mořicí lázně 30 °C následovanému dvěma postupnými 10 sekundovými ponořeními do oplachových lázní 1 a 2 (viz příklad 1).

Ocelová destička byla potom opatřena tavidlem v tavidlové lázni obsahující 424 g/l tavidla, majícího následující složení: 77,7 % hmotnosti chloridu zinečnatého, 15 % hmotnosti chloridu amonného, 0,9 % hmotnosti chloridu olovnatého, 0,9 % hmotnosti chloridu nikelnatého a 5,5 % hmotnosti chloridu sodného; toto tavidlo je rozpuštěno ve vodí a tvoří takto tavidlovou lázeň. Ocelová destička byla ponořena po dobu 4 minut do této tavidlové lázně udržované na teplotu 70 °C. Destička byla potom sušena po dobu 3 minut nuceným proudem vzduchu majícího teplotu 300 °C k dosažení předeřtátí povrchu destičky na teplotu 170 až 190 °C.

Takto předeřtátá destička 5808 byla potom ponořena po dobu 5 minut do konvenční lázně pro zinkování ponorem obsahující (hmotnostně):

4,2 až 7,2 % hliníku,
nejvýše 50 ppm olova,
0,01 až 0,03 % směsných kovů,
nejvýše 150 ppm křemíku,
nejvýše 750 ppm železa,
nejvýše 50 ppm kadmia,
nejvýše 20 ppm cínu, přičemž
zbytek je tvořen zinkem.

Tato lázeň pro zinkování ponorem byla udržována na teplotě 450 °C. V průběhu prvních 3 minut byla destička v lázni pro zinkování ponorem vystavena vratnému vertikálnímu pohybu rychlostí 4 m/min. Po vyjmutí z lázně pro zinkování ponorem byla destička ponechána vychladnout na vzduchu. Destička 5808 měla několik malých kráterů a bylo možné na jejím povrchu pozorovat určité zbytky tavidla. Nicméně kvalita získaného povlaku byla velmi dobrá (daleko lepší než kvalita povlaku dosažená za použití konvenčních tavidel a tavidel vyvinutých pro slitiny zinku a hliníku).

Příklad 3

Ocelová trubka s referečním číslem 34, mající vnější průměr 45 mm, tloušťku stěny 4 mm a délku 120 mm byla zpracována třetím provedením způsobu podle vynálezu. Složení (ve hmotnostních procentech) ocelové trubky bylo následující:

uhlík:	0,149,
niob:	0,002,
křemík:	0,272,
olovo:	<0,001,
mangan:	1,377,
kobalt:	0,007,
fosfor:	0,023,
wolfram:	<0,003,
síra:	0,015,
hliník:	0,046,
chrom:	0,020,
nikl:	0,012,
molybden:	0,003,
měď:	0,036,
bor	<0,0001,
titan:	0,002,
vanad:	0,005.

Ocelová trubka byla nejdříve ponořena po dobu 15 minut do ultrazvukové alkalické odmašťovací lázně (stejně jako v případě ocelové destičky 2130 v příkladu 1) udržované na teplotě 70 °C a následně opláchnuta ve dvou oplachových lázních. Trubka byla potom ponořena po dobu 60 minut do mořící lázně, která byla stejná jako v případě ocelové destičky 2130, a následně postupně opláchnuta v oplachové lázni 1 (viz příklad 1) a oplachové lázni 2 po dobu kratší než 1 minuta. Trubka byla potom podrobena druhému stejnému odmaštění následovanému

opláchnutím, jakož i druhému moření (mořící lázeň tvořená 12 až 15% kyselinou chlorovodíkovou) po dobu 5 minut při teplotě mořící lázně 30 °C, následovanému dvěma postupnými ponořeními vždy kratšími než 1 minuta v oplachových lázních 1 a 2 (viz příklad 1).

Trubka byla potom opatřena tavidlem v tavidlové lázni obsahující 530 g/k tavidla obsahujícího:

76,6 % hmotnosti chloridu zinečnatého,

12,5 % hmotnosti chloridu amonného,

0,8 % hmotnosti chloridu nikelnatého,

0,7 % hmotnosti chloridu olovnatého,

7,2 % hmotnosti chloridu sodného a

2,2 % hmotnosti chloridu draselného; toto tavidlo je rozpuštěno ve vodě a tvoří takto tavidlovou lázeň. Do této lázně udržované na teplotě 70 °C byla trubka ponořena na dobu 3 minut. Ocelová trubka byla potom sušena po dobu 6 minut nuceným proudem vzduchu majícího teplotu 250 °C k dosažení předeheřtí povrchu trubky na teplotu 170 až 190 °C.

Takto předeheřtá trubka 34 opatřená tavidlem byla potom ponořena na dobu 5 minut do lázně pro zinkování ponorem obsahující (ve hmotnostních procentech):

4,94 % hliníku,

176 ppm antimonu,

15 ppm olova,

82 ppm ceru,

56 ppm lanthanu,

110 ppm křemíku,

129 ppm hořčíku, přičemž

zbytek je tvořen v podstatě zinkem.

Tato lázeň pro zinkování ponorem byla udržována na teplotě 450 °C. V průběhu 5 minut byla ocelová trubka v lázni pro zinkování ponorem vystavena vratnému pohybu rychlostí 4 m/min.

20.06.03

Po vyjmutí ocelové trubky z lázně pro zinkování ponorem byla trubka ponechána vychladnout na vzduchu. Takto ošetřená ocelová trubka 34 byla povlečena kontinuálním, trhlin-prostým rovnoměrným a dokonale hladkým povlakem (žádné krátery).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Tavidlo pro zinkování ponorem obsahující
 - 60 až 80 % hmotnosti chloridu zinečnatého (ZnCl_2),
 - 7 až 20 % hmotnosti chloridu amonného (NH_4Cl),
 - 2 až 20 % hmotnosti alespoň jednoho alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin,
 - 0,1 až 5 % hmotnosti alespoň jedné z následujících sloučenin: chlorid nikelnatý (NiCl_2), chlorid kobaltnatý (CoCl_2), chlorid manganatý (MnCl_2), a
 - 0,1 až 1,5 % hmotnosti alespoň jedné z následujících sloučenin: chlorid olovnatý (PbCl_2), chlorid cínatý (SnCl_2), chlorid bizmutitý (BiCl_3), chlorid antimonitý (SbCl_3).
2. Tavidlo podle nároku 1, v y z n a č e n é t í m, že obsahuje 70 až 78 % hmotnosti chloridu zinečnatého (ZnCl_2).
3. Tavidlo podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n é t í m, že obsahuje 11 až 15 % hmotnosti chloridu amonného (NH_4Cl).
4. Tavidlo podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n é t í m, že obsahuje 1 % hmotnosti chloridu olovnatého (PbCl_2).
5. Tavidlo podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n é t í m, že alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin jsou zvoleny z množiny zahrnující lithium, sodík,

draslík, rubidium, cesium, beryllium, hořčík, vápník, stroncium a baryum.

6. Tavidlo podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n é t í m, že obsahuje 6 % hmotnosti chloridu sodného (NaCl) a 2 % hmotnosti chloridu draselného (KCl).

7. Tavidlo podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n é t í m, že obsahuje 1 % hmotnosti chloridu nikelnatého (NiCl_2).

8. Tavidlová lázeň pro zinkování ponorem, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje určité množství tavidla definovaného v nárocích 1 až 7 rozpuštěného ve vodě.

9. Tavidlová lázeň podle nároku 8, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje mezi 200 a 700 g/l tavidla, výhodně mezi 350 a 550 g/l tavidla, nejvýhodněji mezi 500 a 550 g/l tavidla.

10. Tavidlová lázeň podle nároku 8 nebo 9, v y z n a č e n á t í m, že je udržována na teplotě mezi 50 a 90 °C, výhodně mezi 60 a 80 °C a nejvýhodně na teplotě 70 °C.

11. Tavidlová lázeň podle nároku 8, 9 nebo 10, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje neionogenní povrchově aktivní činidlo v koncentraci mezi 0,01 a 2 % objemu.

12. Způsob zinkování ponorem železného nebo ocelového výrobku, v y z n a č e n ý t í m, že zahrnuje následující stupně:

- a) odmaštění výrobku v odmašťovací lázni,
- b) opláchnutí výrobku,
- c) moření výrobku,
- d) opláchnutí výrobku,
- e) ošetření výrobku v tavidlové lázni definované v některém z nároků 8 až 11,
- f) vysušení výrobku,
- g) ponoření výrobku do lázně pro zinkování ponorem k získání kovového povlaku na povrchu výrobku a
- h) ochlazení výrobku.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m, že ve stupni e) se výrobek ponoří do tavidlové lázně po dobu nejvýše 10 minut, výhodně po dobu nejvýše 5 minut.

14. Způsob podle některého z nároků 12 nebo 13, v y z n a č e n ý t í m, že ve stupni f) se výrobek vysuší vzduchem majícím teplotu mezi 200 a 350 °C, výhodně teplotu 250 °C.

15. Způsob podle některého z nároků 12 až 14, v y z n a č e n ý t í m, že před stupněm g) má povrch výrobku teplotu mezi 170 a 200 °C.

16. Způsob podle některého z nároků 12 až 15, v y z n a č e n ý t í m, že lázeň pro zinkování ponorem se udržuje na teplotě mezi 380 a 700 °C.

17. Způsob podle některého z nároků 12 až 16, v y z n a č e n á t í m, že se výrobek v lázni pro zinkování ponorem pohybuje.

18. Způsob podle některého z nároků 12 až 17, v y z n a č e n ý t í m, že se do lázně pro zinkování ponorem vhání inertní plyn.

19. Způsob podle některého z nároků 12 až 18, v y z n a č e n ý t í m, že výrobkem je individuální výrobek, který je jako šarže veden stupni a) až h), nebo je výrobkem drát, trubka nebo svitek (plech), který je kontinuálně veden stupni a) až h).

20. Způsob podle některého z nároků 12 až 19, v y z n a č e n ý t í m, že lázeň pro zinkování ponorem obsahuje:

0 až 56 % hmotnosti hliníku,
0 až 1,6 % hmotnosti křemíku, přičemž
zbytek je v podstatě tvořen zinkem.

21. Způsob podle nároku 20, v y z n a č e n ý r í m, že lázeň pro zinkování ponorem je lázní roztaveného zinku obsahující:

buď 3 až 7 % hmotnosti hliníku, 0 až 3 % hmotnosti hořčíku a 0 až 0,1 % hmotnosti sodíku,
nebo 4,2 až 7,2 % hmotnosti hliníku a 0,03 až 0,10 % hmotnosti směsných kovů,
nebo 55 % hmotnosti hliníku a 1,6 % hmotnosti křemíku.

22. Způsob podle některého z nároků 12 až 21, v y z n a č e n ý t í m, že lázeň pro zinkování ponorem obsahuje:

- nejvýše 56 % hmotnosti hliníku,
- od 0,005 do 1,15 % hmotnosti antimonu nebo/a od 0,005 do 0,15 % hmotnosti bizmutu,
- nejvýše 0,005 % hmotnosti olova, nejvýše 0,005 % hmotnosti kadmia a nejvýše 0,002 % hmotnosti cínu, a
- zbytek je v podstatě tvořen zinkem.

23. Lázeň pro zinkování ponorem, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje:

- od 2 % hmotnosti do 56 % hmotnosti hliníku,
- od 0,005 do 0,15 % hmotnosti antimonu nebo/a od 0,005 do 0,15 % hmotnosti bizmutu,
- nejvýše 0,005 % hmotnosti olova, nejvýše 0,005 % hmotnosti kadmia a nejvýše 0,002 % hmotnosti cínu, a
- zbytek je v podstatě tvořen zinkem.

24. Lázeň pro zinkování ponorem, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje:

- nejvýše 56 % hmotnosti hliníku,
- od 0,005 do 0,15 % hmotnosti antimonu,
- nejvýše 0,005 % hmotnosti olova, nejvýše 0,005 % hmotnosti kadmia a nejvýše 0,001 % hmotnosti cínu a
- zbytek je v podstatě tvořen zinkem.

25. Lázeň pro zinkování ponorem podle nároku 23 nebo 24, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje:

4,2 až 7,2 % hmotnosti hliníku,
0,005 až 0,15 % hmotnosti antimonu nebo/a 0,005 až 0,15 %
hmotnosti bizmutu,
nejvýše 150 hmotnostních ppm křemíku,
nejvýše 750 hmotnostních ppm železa,
nejvýše 0,005 % hmotnosti kadmia,
nejvýše 0,002 % hmotnosti cínu,
nejvýše 0,005 % hmotnosti olova, a
zbytek je v podstatě tvořen zinkem.

26. Lázeň pro zinkování ponorem podle nároku 23, 24 nebo 25,
v y z n a č e n á t í m, že obsahuje 0,005 až 0,04 %
hmotnosti antimonu.

Zastupuje: