



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226119
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 23 C 1/02

(22) Přihlášeno 11 02 82
(21) (PV 949-82)

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)

Autor vynálezu

RŮŽIČKA RADOMÍR, BARTOŇ KAREL ing. CSc., HASIL FRANTIŠEK ing.,
PRAHA, JASOVSKÝ FRANTIŠEK ing., KOŠICE, CHOCHOLOUŠEK
JAROSLAV ing., PRAHA

(51) Způsob úpravy povrchu žárově pozinkovaných předmětů pro zvýšení přilnavosti organických povlaků

1

Vynález se týká úpravy povrchu žárově pozinkovaných předmětů a jeho cílem je zvýšení přilnavosti organických povlaků na těchto površích nanesených a současně zvýšení odolnosti proti korozi.

Použití žárově pozinkovaných výrobků umožňuje řešit řadu problémů jejich protikorozní ochrany pomocí tzv. kombinovaných — duplexních povlaků, jejichž podstatou je nanesení organických povlaků na žárově pozinkované pásy, plechy, dráty a kusové výrobky nebo na výrobky — výlisky, svařence — z plechu nebo drátů zhotovené.

Současné způsoby pozinkování vedou ke vzniku zinkových povlaků, jejichž následná úprava organickými povlaky je obtížná a z hlediska sledu potřebných operací složitá. Základní příčinou tohoto stavu je vlastní podstata konečných fází procesu pozinkování, při nichž vznikají povlaky s různou strukturou dendritů, které jsou nesmáčivé vodou i většinou organických rozpouštědel a ředidel nátěrových hmot. Navíc jsou tyto povlaky značně reaktivní, což působí potíže při transportu a skladování svitků nebo svazků plechů, drátů a kusových výrobků z žárově pozinkované oceli, které působením atmosférických činitelů a zejména z kondenzované vodní páry podléhají korozi za vzniku tzv. bílé rzi. Tento jev výrazně znehodnocu-

2

je zinkový povlak a ztěžuje, popřípadě i znemožňuje jeho strojírenské využití. Aby se snížila reaktivita povrchu zinkových povlaků, opatřují se pásy nebo plechy vrstvami konzervačních olejů, např. minerálních olejů s obsahem antikoročních inhibitorů, anebo se pasivují roztoky obsahujícími ionty CrO_4^{2-} .

Oba tyto známé způsoby úpravy žárově pozinkovaných povrchů mají řadu nevýhod. Konzervace pozinkovaných pásů a plechů sice účinně snižuje náchylnost ke vzniku tzv. bílé rzi při skladování a přepravě, ale podstatně ztěžuje strojírenské zpracování těchto materiálů. Konzervované plechy jsou např. velmi kluzké, což zvyšuje nebezpečí úrazu při ručních manipulacích, jsou náchylné ke znečištění, před dalším zpracováním, zejména před svařováním a zhotovováním nátěrů je třeba náročnými operacemi povrchy odmastit. Pasivace roztoky na bázi chromátů je obvykle málo účinná v důsledku již zmíněné špatné smáčivosti povrchů bezprostředně po pozinkování.

Další známý způsob omezení nevýhod žárově pozinkovaných povrchů je řízení konečných fází procesu kontinuálního pozinkování tak, aby se potlačil vznik dendritů anebo se zlepšila smáčivost povrchů vnesením inertních nekovových částic do zinko-

vého povlaku. Částečná zlepšení, která tyto postupy umožňují, neřeší problém úplně, protože zejména neodstraňují nutnost chránit pozinkované výrobky a pásy — plechy pro údobí přepravy a skladování a zabezpečit smáčivost povrchů, resp. potřebu chemicky upravovat díly zhotovené z pozinkovaného pásu — z plechů pro následnou ochranu organickými povlaky. Jak dočasná ochrana, tak postupy předběžné úpravy povrchů předmětů vyrobených z žárově pozinkovaných pásů jsou složité a vnášejí do výrobního toku strojírenských operací prvky chemických technologií, což vyvolává značné potíže při projektování výroby a jejich provozu zejména tím, že je třeba řešit řadu problémů souvisejících s hygienickými, vodohospodářskými a ekologickými podmínkami. Investiční i výrobní náklady na tyto operace jsou proto vysoké.

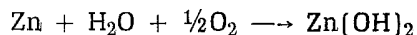
Nedostatky těchto známých postupů do značné míry odstraňuje způsob úpravy povrchu žárově pozinkovaných předmětů pro zvýšení přilnavosti organických povlaků podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se pozinkované předměty po jejich výstupu z taveniny a po odstranění přebytečného zinku uvedou do styku s vodným prostředím, například jejich postříkáním vodným roztokem, ponorem nebo proudem vzduchu s obsahem vodného roztoku po dobu 1 až 10 sekund při počáteční teplotě 200 až 450 °C a konečné teplotě 80 až 250 °C.

Je výhodné, jestliže se pozinkované předměty uvedou do styku s vodným roztokem obsahujícím ionty Zn^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , ionty polysilikátové, ionty alkalických kovů a NH_4 při součtovém obsahu kationtů a aniontů od 10 g.l⁻¹ do 300 g.l⁻¹ a při pH 5,8 až 6,2.

Jestliže se pozinkované předměty uvedou do styku s vodným roztokem obsahujícím přísadu kyseliny křemičité při obsahu SiO_2 od 1 do 200 g.l⁻¹ a při pH větším nebo rovném 8, získají se povlaky obsahující gel kyseliny křemičité, který dále zlepšuje přilnavost organických následně nanesených povlaků. Ochranná funkce vrstvy reakčních zplodin se zvýší, když se pozinkované předměty po vytvoření vrstvy reakčních zplodin impregnují vodným roztokem inhibitoru koroze, například fosforečnanu sodného Na_3PO_4 po dobu 3 až 10 s.

Postupem podle vynálezu se vytvoří velmi tenká vrstvička reakčních zplodin na povrchu zinku v bezprostřední souvislosti s procesem žárového pozinkování, přičemž se při vzniku této vrstvy využívá tepla akumulovaného v soustavě ocel — zinkový povlak v průběhu vytváření vlastního povlaku. Vytvoření rovnoměrné, tenké vrstvy reakčních zplodin je podmíněno reakcí teplého zinkového povrchu s vodou, resp. vodní párou obsahující přísady, které příznivě ovlivňují užité vlastnosti vrstvy.

Základní složení vrstvičky vyplývá z tohoto reakčního mechanismu



Vrstvička se tedy převážně skládá z hydroxidu zinečnatého. Při vyšších pracovních teplotách její složení odpovídá směsi $Zn(OH)_2$ a ZnO . Toto základní složení je možno měnit použitím vodných roztoků nebo suspenzí látek, které se reakce účastní tak, že vedle hydroxidu a oxidu zinečnatého též vznikají hydroxidsoli zinečnaté, např. hydroxidsírany, hydroxidfosfáty. Použije-li se jako složka pracovního roztoku hydroxol kyseliny křemičité, získají se povlaky, které vedle základních složek — $Zn(OH)_2$, ZnO , hydroxidsoli obsahují též gel kyseliny křemičité, který zlepšuje smáčivost povrchu i přilnavost následně nanesených organických povlaků. Obsahuje-li pracovní roztok ionty mono- nebo polysilikátové, lze získat povlaky s převažujícím obsahem gelu kyseliny křemičité, v jehož struktuře jsou vázány ionty Zn^{2+} . Impregnaci pozinkovaných předmětů roztokem inhibitoru koroze, například benzoanu sodného, fosforečnanů alkalických kovů, chlornanů alkalických kovů se dosáhne zvýšení odolnosti proti vzniku korozních zplodin.

Rízením technologických veličin procesu vytváření povlaku reakčních zplodin, zejména teploty, složení a doby působení prostředku lze odstupňovat tloušťku — plošnou hmotnost povlaku a jeho složení tak, že se dosáhne různého stupně ochranné funkce proti vzniku bílé rzi při skladování a přepravě, odstupňovaných vlastností ovlivňujících technologii svařování, odstupňované odolnosti proti mechanickému poškození, např. při tváření za studena apod. Všechny alternativy tloušťek a složení povlaku zabezpečují smáčivost povrchu a umožňují zhotovit na něm organické povlaky s potřebnou přilnavostí. Dojde-li při strojírenském zpracování takto upraveného materiálu k lehkému zamaštění povrchu, je možno použít běžných čistících operací pomocí organických rozpouštědel, aniž se schopnost vrstvy zabezpečit přilnavost organických povlaků naruší.

Vynález je blíže osvětlen příklady zhotovení reakčních vrstev a jejich vlastností.

Příklad 1

Vzorek z komerčního žárově pozinkovaného pásu o jednostranné plošné hmotnosti zinkového povlaku 170 g.m⁻² byl ohřát na řadu teplot odpovídajících teplotám procesu chlazení pásu při kontinuálním pozinkování:

1a	400 °C
1b	350 °C
1c	300 °C
1d	200 °C

Vzorky byly po dosažení uvedených tep-

lot prudce zchlazeny ponorem do roztoku obsahujícího 1 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ v 1 litru destilované vody. Poté byla zjištěna plošná

hmotnost vrstev a jejich složení. Výsledky jsou uvedeny v tabulce:

Vzorek	Plošná hmotnost ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	Složení (převládající složka je podškrtnuta)
1a	2,5	$\text{Zn}(\text{OH})_2$, <u>ZnO</u>
1b	1,5	$\text{Zn}(\text{OH})_2$, <u>ZnO</u>
1c	1,2	<u>$\text{Zn}(\text{OH})_2$</u> , ZnO
1d	0,4	<u>$\text{Zn}(\text{OH})_2$</u> , ZnO stopy

Smáčivost vzorků byla stanovena podle ČSN 03 8215 a srovnána se smáčivostí neupraveného pozinkovaného vzorku. U vzorku 1a, 1b, 1c, 1d byla vesměs zjištěna dokonalá smáčivost povrchu — souvislý vodní film, kdežto u vzorku neupraveného byla potvrzena známá úplná nesmáčivost.

Odolnost proti vzniku bílé rzi byla ověřována zrychlenou korozní zkouškou podle ČSN 03 8130, a to opět srovnáním s neupraveným vzorkem. Výsledky této zkoušky jsou v tabulce:

Vzorek	Doba vzniku první bílé rzi (h) ^{1*}
1a	72
1b	48
1c	24
1d	24
bez úpravy	4

^{1*} Vzorky byly hodnoceny prvních 8 h každou hodinu, později 1× za den.

Přilnavost komerčního třívrstvého nátěru na bázi alkydových nátěrových hmot byla na vzorcích 1a, 1b, 1c, 1d vesměs A1, A2 (podle ČSN 67 3085), na vzorku neupraveném A4, A5, tedy zcela nevyhovující.

Příklad 2

Provedení pokusu bylo shodné s příkladem 1 s tím rozdílem, že pracovní roztok obsahoval navíc síran zinečnatý v odstupňovaných koncentracích od 1 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ do 100 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Podle očekávání vrstva reakčních zplodin obsahovala krystalické hydroxidsírany zinečnaté se stoupajícím podílem složky ZnSO_4 při vyšších koncentracích roztoků. Plošné hmotnosti vrstev byly přibližně shodné s příkladem 1. Byla zjištěna zvětšená odolnost proti vzniku bílé rzi, a to až 144 hodin pro vrstvy vzniklé při zchlazení z 350

stupňů Celsia roztokem obsahujícím 10 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ až 30 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ síranu zinečnatého. Smáčivost a přilnavost organického povlaku byla opět velmi dobrá.

Příklad 3

Provedení bylo obdobné jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že do základního pracovního prostředí, tj. do roztoku Na_2SiO_3 byl přidán $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ připravený z vypočtených množství H_3PO_4 a NH_4OH , v rozpětí koncentrací 1 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ až 30 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. V tomto případě byla plošná hmotnost i ochranná účinnost vrstev menší a také přilnavost nátěru nebyla zcela vyhovující. Ukázalo se, že snížená hodnota pH, menší než 7, tvorbu ochranné vrstvy zhoršila.

Příklad 4

Provedení bylo shodné s příkladem 1 s tím rozdílem, že pracovní prostředí — roztok Na_2SiO_3 obsahovalo 1 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ až 30 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ SiO_2 ve formě soli kyseliny křemičité. V tomto případě byly zjištěny zhruba dvojnásobné plošné hmotnosti vrstev a také jejich ochranná účinnost vzrostla až na 240 hodin. Ve struktuře vrstvy byla prokázána přítomnost SiO_2 . Smáčivost vrstvy byla velmi dobrá a přilnavost organického povlaku vesměs A1.

Příklad 5

Provedení bylo shodné s příkladem 4. Po vytvoření reakční vrstvy byly vzorky ponořeny do roztoku obsahujícího 50 g Na_3PO_4 v 1 l vody na dobu 5 s a poté osušeny. Odolnost proti vzniku korozních zplodin zinku při zrychlené korozní zkoušce stoupla na více než 360 h.

Vynález je možno využívat zejména ve strojírenství.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob úpravy povrchu žárově pozinkovaných předmětů pro zvýšení přilnavosti organických povlaků, vyznačující se tím, že se pozinkované předměty po jejich výstupu z taveniny a po odstranění přebytečného zinku uvedou do styku s vodným roztokem, například jejich postříkem vodným roztokem, ponorem nebo proudem vzduchu s obsahem vodného roztoku, po dobu 1 až 10 s při počáteční teplotě 200 až 450 °C a konečné teplotě 80 až 250 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pozinkované předměty uvedou do styku s vodným roztokem obsahujícím ionty Zn^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , ionty polysiliká-

tové, ionty alkalických kovů a NH_4^+ při součtovém obsahu kationtů a aniontů od 10 g.l^{-1} do 300 g.l^{-1} a při pH 5,8 až 6,2.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se pozinkované předměty uvedou do styku s vodným roztokem obsahujícím přídavek kyseliny křemičité při obsahu SiO_2 od 1 do 200 g.l^{-1} a při pH větším nebo rovném 8.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se pozinkované předměty po vytvoření vrstvy reakčních zplodin impregnují vodným roztokem inhibitoru koroze, například fosforečnanu sodného Na_3PO_4 , po dobu 3 až 10 s.