



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00462**

(22) Data de depozit: **28.05.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.03.2013** BOPI nr. 3/2013

(41) Data publicării cererii:
28.02.2012 BOPI nr. 2/2012

(73) Titular:
• **GALFINBAND S.A.**, STR.SMÂRDAN
NR.2 BIS, GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• **ENI CRISTINEL**, STR.ROȘIORI NR.4,
BL.BR 16 A, SC.4, ET.7, AP.161, GALAȚI,
GL, RO;
• **RADU TAMARA**, STR.TECUCI NR.8,
BL.V4, AP.38, GALAȚI, GL, RO;

• **VLAD MARIA**, STR.TRAIAN NR.36,
BL.A 3, AP.1, GALAȚI, GL, RO;
• **POTECASU FLORENTINA**,
STR.ANGHEL SALIGNY NR.153, BL.K 2,
AP.21, GALAȚI, GL, RO;
• **CIUTA ȘTEFAN**, STR.TRAIAN NR.77,
BL.A 1, AP.13, GALAȚI, GL, RO;
• **COMAN MITU MIHĂIȚĂ**, STR.BRĂILEI
NR.23, BL.P 1, AP.17, GALAȚI, GL, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 9202952 (A); RO 122497 B1

(54) **PROCEDEU DE ZINCARE TERMICĂ A UNOR BENZI SUBȚIRI
DIN OȚEL LAMINATE LA RECE**



1 Invenția se referă la un procedeu de acoperire, prin zincare termică, a benzilor foarte
subțiri din oțel, laminate la rece, cu un strat de zinc microaliat, cu performanțe bune de
3 rezistență la coroziune.

Pe plan internațional, există preocupări deosebite în domeniul acoperirilor termice cu
5 materiale rezistente la coroziune, pe bază zinc sau alte metale sau aliaje, în scopul reducerii
straturilor intermetalice din acoperire și a creșterii rezistenței la coroziune a pieselor
7 protejate, prin crearea unor bariere cinetice, cât și a unei stabilități termodinamice. Atât în
U. E., cât și în S.U.A., există întreprinderi și institute specializate, care lucrează pentru
9 creșterea eficienței economice a protecțiilor anticorosive din băi topite. În consecință, pe plan
național, este necesară dezvoltarea unei tehnologii de zincare specifică, pentru obținerea
11 unor straturi de protecție cu compoziție complexă, performante ca rezistență la coroziune și
obținerea unei experiențe proprii în domeniu.

13 Se cunosc procedee de obținere a acoperirilor cu zinc aliat sau microaliat cu diverse
elemente, în diverse scopuri, care nu revendică însă obținerea unor structuri de tip compozit
15 și nici utilizarea cadmiului în scopul creșterii rezistenței la coroziune.

Majoritatea cercetărilor în care sunt prezente, în baia de zincare, elementele Ni, Bi,
17 Sn, sunt făcute în scopul eliminării efectului Sandelin (reducerea reactivității oțelurilor ce
conțin siliciu cu baia de zincare) și mai puțin în scopul creșterii rezistenței la coroziune.

19 Pentru evitarea efectelor negative, determinate de prezența siliciului, asupra creșterii
compușilor intermetalici Zn-Fe, s-au aplicat următoarele soluții:

21 a. utilizarea adaosurilor de aluminiu, care duc la suprimarea formării de straturi de
aliaj Fe-Zn, mai ales la timpi scurți de imersie;

23 Aplicarea la scară industrială a acestei soluții este limitată din cauza pregătirii dificile a
suprafeței înainte de imersie în baia de zincare;

25 b. creșterea temperaturii de zincare, ceea ce duce la eliminarea fazei L, la
temperaturi de peste 530°C. Utilizarea acestei soluții este limitată de creșterea cantității
27 produsilor de coroziune și formarea excesivă a zgurii;

c. utilizarea unui aliaj Zn-Ni. O asemenea soluție tehnică este prezentată, de
29 exemplu, în documentul **RO 122497**, care prezintă un procedeu de zincare termică a benzilor
din oțel, laminate la rece, cu 0,0,5...0,1% C, în băi aliate cu Ni la 455°C, prin adăugare de
31 pulbere de Ni până la 0,1...0,11% Ni, menținere 1,5 min și răcire, cu reglarea grosimii
stratului depus prin insuflare de aer;

33 d. utilizarea unor aliaje polinare, complexe, de Zn-Al-Pb-Sn-Mg, ce conțin aproximativ
0,04% Al, cunoscute sub numele de "polygalva", dar care s-au dovedit greu de controlat, iar
35 procesul solicită o tehnică de pretratament, pentru a evita zonele de neaderență și petele
negre.

37 Ulterior, au fost dezvoltate și alte combinații de aliaje ale zincului cu elemente precum
Ni, Bi, Al, Sn, cunoscute sub denumirea comercială Galveco, BritePlus, a căror sumă de
39 elemente Sn, Bi, Al se situează în jurul valorii de 1%. Utilizarea acestora a creat probleme,
în special, din cauza reactivității mari a aluminiului, la procente mai mari de 0,01%, cu soluția
41 de fluxare utilizată.

Un procedeu similar este prezentat, de exemplu, în documentul **JP 9202952**, care
43 prezintă un procedeu de obținere a unei table din oțel, galvanizată, la cald, în baie de zinc
aliat, cu 0,1...0,2% Al, 0,01...0,2% Ni și unul sau mai mulți componenți de tipul: Pb, Sb, Bi
45 sau Sn, până în 0,01%, cu încălzire și menținere la 480...600°C.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea unor faze de
47 procedeu de realizare a unei acoperiri de zinc microaliat, incluzând Ni, care să confere o
rezistență ridicată la coroziune, simultan cu o rezistență ridicată la uzură și la deformare
49 plastică, pe suprafața unei benzi din oțel cu conținut scăzut de carbon, de sub 0,1% C, dar
și cu un luciu acceptabil.

Procedeul de zincare termică a unor benzi subțiri din oțel, laminate la rece, având un conținut de carbon ce variază între 0,025 și 0,055%, conform invenției, rezolvă această problemă tehnică, prin aceea că, în prima fază, este realizată microalierea băii de Zn cu	1
0,14÷0,16% Ni, la 600°C, cu prealiaj Zn-Ni, adăugat preîncălzit la circa 200°C, sub formă de	3
alice, cu menținere 30 min și agitare 10 min, pentru omogenizare, iar într-o a doua fază, este	5
realizată o microaliere a băii la temperatura de 460°C, de tratare termochimică a benzii din	7
oțel, cu 2,5...3% Sn, 0,5...0,75% Bi și 0,25...0,3% Cd, adăugat preîncălzit la 150°C, cu	9
agitarea băii 15 min și cu prelevare de probe, și ajustarea compoziției băii până la cea optimă, reglarea grosimii în strat de acoperire depus realizându-se cu insuflare de aer.	9
Banda din oțel cu acoperire de zinc microaliat cu Ni, cu conținutul de carbon între 0,025 și 0,055%, obținută prin procedeul conform invenției, are compoziția chimică a stratului	11
de zinc microaliat, cu 2,5...3% Sn, 0,5...0,75% Bi, 0,25...0,3% Cd și 0,14...0,16% Ni, și	13
structura de tip compozit a acoperirii constând în compuși intermetalici, globulari, tip Zn-Ni, Ni-Bi, Ni-Sn, Cd-Ni, Zn-Ni-Sn, fin dispersați în matricea de zinc.	13
Avantajele procedurii conform invenției, comparativ cu procedeele cunoscute, sunt:	15
- obținerea unei structuri de tip compozit <i>in situ</i> , constând într-o matrice de zinc în	17
care sunt dispersate uniform particule globulare de compuși intermetalici, formați între Ni și	19
celelalte elemente de microaliere, care determină creșterea capacității de deformare a	19
stratului, o rezistență la uzură crescută, continuitate și compactitate a stratului de protecție;	19
- rezistență crescută la coroziune, asociată cu un aspect deosebit;	21
- obținerea unui strat de compuși intermetalici Fe-Zn foarte fin, care asigură o	21
aderență ridicată;	23
- creșterea fluidității topiturii, care permite reglarea grosimii de strat.	23
Invenția este prezentată pe larg, în continuare, în legătură și cu fig. 1...7, care prezintă:	25
- fig. 1, linia tehnologică de zincare termică în băi complex microaliate de zinc cu	27
staniu-bismut-cadmiu-nichel;	27
- fig. 2, microstructura stratului de acoperire obținut prin imersare în zinc pur (x200);	29
- fig. 3, microstructura stratului de acoperire obținut la microalierea cu Sn-Bi-Cd-Ni	29
(x400);	31
- fig. 4, microstructura aliajului obținut la microalierea cu Sn-Bi-Cd-Ni;	31
- fig. 5, morfologia suprafeței stratului compozit la x50 și la x200;	33
- fig. 6, potențialul de coroziune a stratului de zinc pur;	33
- fig. 7, potențialul de coroziune a stratului microaliat cu Sn-Bi-Cd-Ni.	35
Procedeul de zincare termică a benzilor din oțel, laminate la rece, cu un conținut de	35
carbon variind între 0,025 și 0,055%, conform invenției, se desfășoară în băi de zinc	37
microaliate cu staniu-bismut-cadmiu-nichel, la temperaturi de $460 \pm 5^\circ\text{C}$. Microalierea băii	37
de zinc are la bază următoarele etape:	39
- microalierea cu nichel până la un conținut de 0,14÷0,16% s-a realizat folosind un	39
prealiaj zinc-nichel sub formă de alică (cu diametrul de maximum 1 mm), preîncălzit la o	41
temperatură de 200°C, care a fost introdus în baia de zincare la 600°C. Omogenizarea	41
topiturii se face prin menținere 30 min la temperatura de prealiere, cu agitare mecanică timp	43
de 10 min;	43
- coborârea temperaturii băii de zinc la cea de lucru și adăugarea simultană, sub	45
formă mărunțită și distribuire uniformă pe suprafața băii de zinc, a metalelor: staniu, bismut	45
și cadmiu, preîncălzite la 150°C, cu omogenizarea băii prin menținere timp de 15 min la	47
temperatura de $460 \pm 5^\circ\text{C}$;	47
- prelevarea probelor pentru analize chimice și structurale;	

RO 127103 B1

- stabilirea compoziției optime a băii complex microaliată, respectiv: Sn: 2,5...3%, Bi: 0,5...0,75%, Cd: 0,25...0,3%, Ni: 0,14...0,16%.

Zincarea benzilor s-a realizat pe o instalație în flux continuu, cu o pregătire clasică a suprafeței benzii din oțel, supusă operațiilor succesive de degresare, spălare, fluxare, preîncălzire și zincare. În fig. 1, este prezentată linia tehnologică pe care s-a implementat invenția descrisă. Soluția de fluxare de pe bandă a fost uscată prin deplasarea benzii într-un cuptor de uscare 10 și preîncălzire 11, la temperatura de 140...150°C. Viteza liniei de zincare a fost cuprinsă în intervalul 38...40 m/min. Tracțiunea în bandă a fost reglată automat, cu ajutorul unui grup de role S, 14. Reglarea grosimii de strat s-a realizat cu ajutorul unor dispozitive de uniformizare, prin insuflare de aer având debit și presiune mari, sub forma a două jeturi lamelare, în vederea înlăturării excesului de topitură de pe banda 15. Răcirea și solidificarea s-au realizat în interiorul unui agregat de răcire controlată 12, alimentat cu aer având debit mare, 13.

Analizele metalografice ale acoperirilor cu zinc microaliat (fig. 3) arată, comparativ cu acoperirea cu zinc pur (fig. 2), formarea unui strat de compuși intermetalici Fe-Zn foarte fin (cu 78,6%) și o matrice de zinc conținând compuși intermetalici Zn-Ni, Bi-Ni, Zn-Ni-Sn, uniform dispersați. Această structură tip compozit a rezultat în urma reacțiilor care au loc atât în faza de microaliere (fig. 3), cât și în etapa de zincare a benzilor.

Morfologia suprafeței, rezultată fără ștergere și la răcire liberă, (fig. 5), arată formarea unor cristale fine, cu aspect dendritic, strălucitoare și fără defecte.

Rezistența la coroziune s-a apreciat prin teste electrochimice, utilizând un Potentiostat PGP 201. Mediul corosiv utilizat a fost soluție de NaCl 3% în apă distilată. S-au analizat comparativ probe acoperite cu zinc și probe acoperite cu zinc complex microaliat Zn-Sn-Bi-Ni-Cd. Prelucrarea datelor din reprezentările grafice din fig. 6 și 7 a permis calculul mărimilor caracteristice coroziunii: intensitatea de curent de coroziune I_{cor} , potențialul de coroziune E_{cor} , densitatea de curent de coroziune j_{cor} , viteza de coroziune v_{cor} și indicele de penetrație p. Așa cum reiese din tabel, probele acoperite cu zinc microaliat cu staniu, bismut, cadmiu, nichel sunt cu 50% mai rezistente la coroziune față de acoperirea cu zinc obținută pe aceeași instalație și aceiași parametri de lucru.

Tabel

Mărimi caracteristice ale procesului de coroziune

Aliaj probă	j_{cor} [A/m ²]	v_{cor} [g/m ² h]	Indice de penetrație p [mm/an]
Zinc pur	13.8614	0, 0381	0, 0019
Zn-Ni-Bi-Sn-Cd	8.6230	0, 0253	0, 0012

1. Procedeu de zincare termică a unor benzi subțiri din oțel, laminate la rece, având un conținut de carbon ce variază între 0,025 și 0,055%, realizată în baie de zinc topit, microaliat cu Ni, Sn, Bi, cuprinzând o primă fază de microaliere cu Ni a băii de Zn la 600°C, **caracterizat prin aceea că**, în prima fază, este realizată microalierea băii de Zn cu 0,14÷0,16% Ni la 600°C, cu prealiaj Zn-Ni, adăugat preîncălzit la circa 200°C, sub formă de alică, cu menținere 30 min și agitare 10 min, pentru omogenizare, iar într-o a doua fază, este realizată o microaliere a băii la temperatura de 460°C, de tratare termochimică a benzii din oțel, cu 2,5...3% Sn, 0,5...0,75% Bi și 0,25...0,3% Cd, adăugat preîncălzit la 150°C, cu agitarea băii 15 min, și cu prelevare de probe și ajustarea compoziției băii până la cea optimă, reglarea grosimii în strat de acoperire depus realizându-se cu insuflare de aer. 3 5 7 9 11
2. Bandă din oțel cu acoperire de zinc microaliat cu Ni, cu conținutul de carbon între 0,025 și 0,055%, obținută printr-un procedeu conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** are compoziția chimică a stratului de zinc microaliat, cu 2,5...3% Sn, 0,5...0,75% Bi, 0,25...0,3% Cd și 0,14...0,16% Ni, și structura de tip compozit a acoperirii constând în compuși intermetalici, globulari, tip Zn-Ni, Ni-Bi, Ni-Sn, Cd-Ni, Zn-Ni-Sn, fin dispersați în matricea de zinc. 13 15 17

(51) Int.Cl.

C23C 2/06 (2006.01),

C23C 2/14 (2006.01)

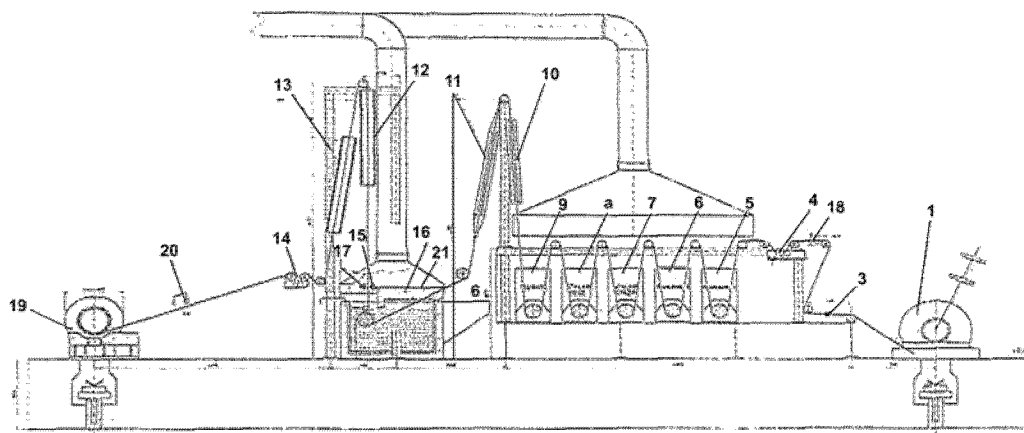


Fig. 1

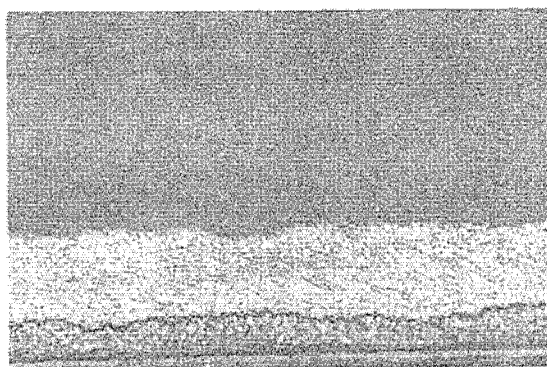


Fig. 2

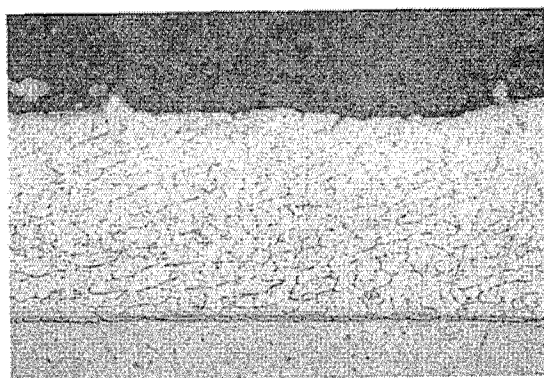


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C23C 2/06 (2006.01),

C23C 2/14 (2006.01)

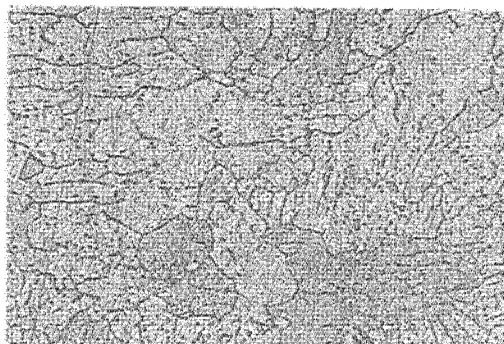


Fig. 4



X50



X200

Fig. 5

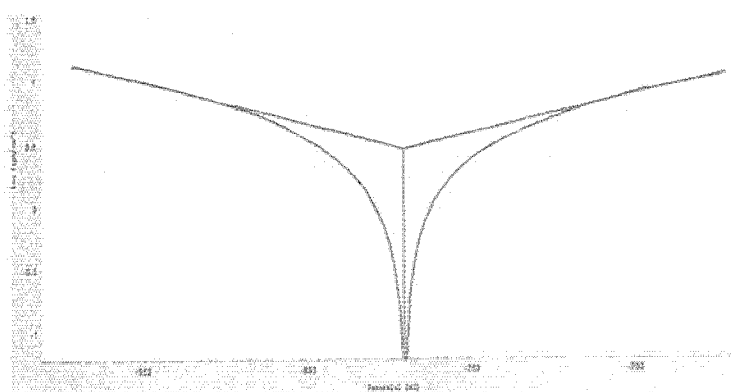


Fig. 6

(51) Int.Cl.

C23C 2/06 (2006.01).

C23C 2/14 (2006.01)

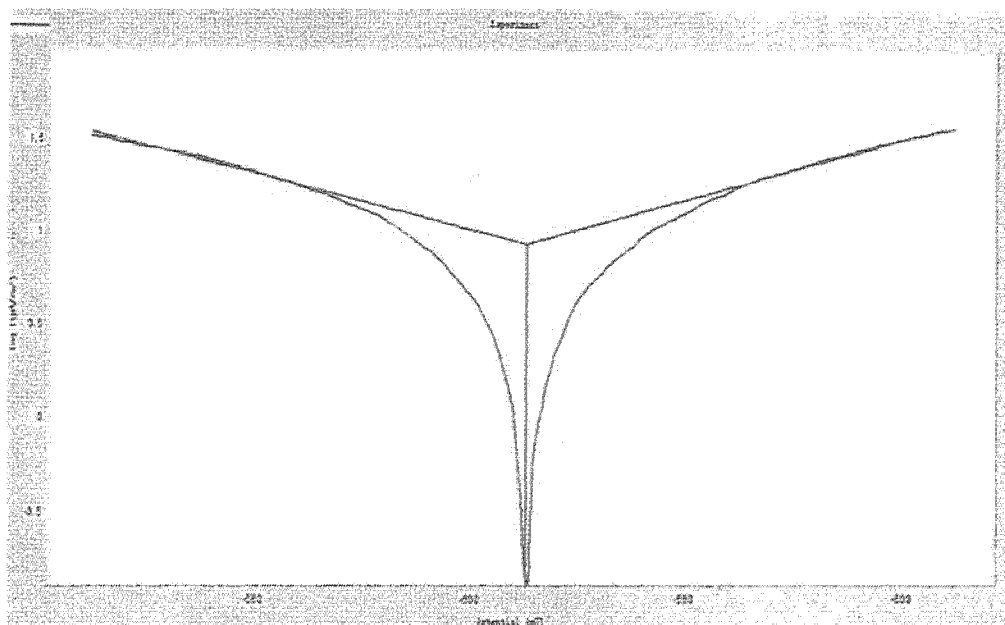


Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 238/2013