



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00462

(22) Data de depozit: 28.05.2010

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

(71) Solicitant:  
• GALFINBAND S.A., STR. SMÂRDAN NR.2  
BIS, GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:  
• ENI CRISTINEL, STR. BRĂILEI NR.78,  
BL.BR 4A, AP.115, BRĂILA, GL, RO;  
• RADU TAMARA, STR. TECUCI NR.8,  
BL.V4, AP.38, GALATI, GL, RO;

• VLAD MARIA, STR. TRAIAN NR.36,  
BL.A3, AP.1, GALAȚI, GL, RO;  
• POTECAȘU FLORENTINA,  
STR. ANGHEL SALIGNY NR.153, BL. K2,  
AP.21, GALAȚI, GL, RO;  
• CIUTA ȘTEFAN, STR. TRAIAN NR.77,  
BL.A1, AP.13, GALAȚI, GL, RO;  
• COMAN MITU MIHĂIȚĂ, STR. BRĂILEI  
NR.23, BL.P1, AP.17, GALAȚI, GL, RO

(54) **PROCEDEU DE ZINCARE TERMICĂ A BENZILOR SUBȚIRI  
DE OȚEL ÎN BĂI DE ZINC COMPLEX MICROALIATE CU  
STANIU - BISMUT - CADMIU - NICHEL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de acoperire prin zincare termică a benzilor foarte subțiri, din oțel laminate la rece, cu un conținut de 0,025...0,055% C, benzile fiind acoperite cu un material de tip compozit, cu matrice de zinc obținut prin microaliere cu staniu, bismut, cadmiu și nichel, în vederea creșterii rezistenței la coroziune. Procedeu conform invenției constă în microalierea unei băi de zincare, prin introducerea în baie a unui prealiat de Zn-Ni sub formă de alicie cu diametrul de maximum 1 mm, la o temperatură de 600°C, și omogenizat timp de 30 min, cu agitare de 10 min, urmată de adăugarea, pe suprafața băii de zincare, a unor cantități predeterminate de Sn, Bi și Cd mărunțite, cu omogenizarea băii timp de 15 min, la o temperatură de 460±5°C, baia conținând în final o compoziție chimică având 2,5...3% Sn, 0,5...0,75% Bi, 0,25...0,3% Cd și 0,14...0,16% Ni, după care benzile de tablă, preîncălzite la 140...150°C, se introduc în baie și se realizează zincarea propriu-zisă, cu o viteză de zincare de 38...40 m/min, grosimea stratului depus se reglează și se uniformizează prin insuflare cu aer la

presiune ridicată, răcirea benzilor are loc controlat, într-un agregat de răcire cu aer, stratul compozit depus este cu 50% mai rezistent la coroziune față de acoperirea cu Zn, este mai strălucitor, nu are defecte de suprafață, iar grosimea noului strat este cu 78,6% mai subțire decât stratul de Zn.

Revendicări: 1  
Figuri: 7

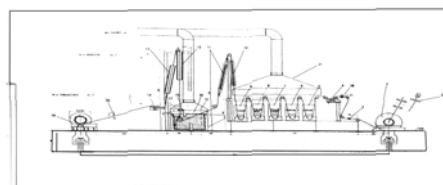


Fig. 1



## PROCEDEU DE ZINCARE TERMICĂ A BENZILOR SUBTIRI DE OTEL IN BAI DE ZINC COMPLEX MICROALIAATE CU STANIU-BISMUT-CADMIU-NICHEL

### Descrierea brevetului de invenție

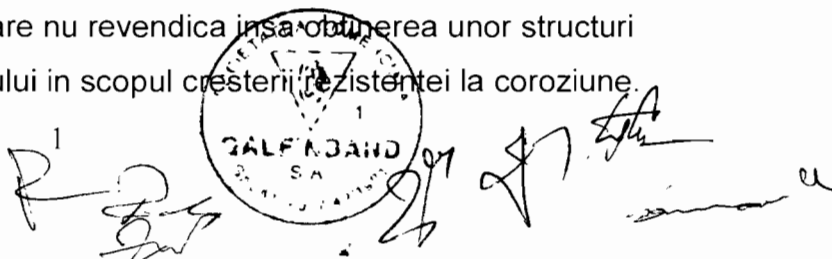
Invenția se refera la un procedeu performant de acoperire prin zincare termica a benzilor foarte subtiri de oțel laminate la rece, cu un material de tip compozit cu matrice de zinc, obtinut prin microaliere cu **staniu, bismut, cadmiu, nichel**, in vederea creșterii rezistenței la coroziune.

Avantajele procedurii propus in comparație cu cele cunoscute pana in prezent sunt:

- Obținerea unei structuri de tip compozit in situ constand intr-o matrice de zinc in care sunt dispersate uniform particule globulare de compusi intermetalici formati intre Ni si celelalte elemente de microaliere, care determina creșterea capacității de deformare a stratului, o rezistența la uzura crescută, continuitate și compactitate a stratului de protecție;
- Rezistența crescută la coroziune asociată cu aspect deosebit;
- Obținerea unui strat de compusi intermetalici Fe-Zn foarte fin care asigură o aderență ridicată;
- Creșterea fluidității topiturii care permite reglarea grosimii de strat.

Pe plan internațional, exista preocupări deosebite in domeniul acoperirilor termice cu materiale rezistente la coroziune in baza zinc sau in alte baze, in scopul reducerii straturilor intermetalice din acoperire și a creșterii rezistenței la coroziune a pieselor protejate, prin crearea unor bariere cinetice cat și a unei stabilități termodinamice. Atat in U.E. cat și in S.U.A. exista întreprinderi și institute specializate care lucrează pentru creșterea eficienței economice a protecțiilor anticorozive din bai topite. In acest moment pe plan national nu este cunoscută o tehnologie de zincare specifică pentru obținerea unor straturi de protecție cu compoziție complexă. De asemenea, in țara nu exista experiența in domeniul obținerii pe cale termică a acoperirilor metalice compozite, iar problema microalierii complexe a zincului nu a fost pusă pana in prezent.

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

The bottom of the page features several handwritten signatures and a circular official stamp. The stamp is from GALFOND SA, a company registered in Romania, with the text 'OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI' around the perimeter. There are approximately five distinct signatures in black ink.

Majoritatea cercetarilor in care sunt prezente in baia de zincare elementele Ni,Bi,Sn ,sunt facute in scopul eliminarii efectului Sandelin ( reducerea reactivitatii otelurilor ce contin siliciu cu baia de zincare) si nu in scopul cresterii rezistentei la coroziune .

Pentru evitarea efectelor negative determinate de prezenta siliciului asupra cresterii compusilor intermetalici Zn-Fe, s-au aplicat urmatoarele solutii:

a) utilizarea adaosurilor de aluminiu care duc la suprimarea formarii de strat-uri de aliaj Fe-Zn, mai ales la timpi scur-ti de imersie [13]. Aplicarea la scara industrial-a a acestei solutii este limitata din cauza pregatirii dificile a suprafetei inainte de imersie in baia de zincare.

b) cresterea temperaturii de zincare, ceea ce duce la eliminarea fazei ζ la temperaturi de peste 530<sup>0</sup>C[16]. Utilizarea acestei solutii este limitata de cresterea cantitatii produsilor de coroziune si formarea excesiva a zgurii.

c) utilizarea unui aliaj Zn-Ni [17-21].

d) Utilizarea unor aliaje polinare complexe de Zn-Al-Pb-Sn-Mg ce contin aproximativ 0,04% Al cunoscute sub numele de Polygalva, dar care s-au dovedit greu de controlat iar procesul solicita o tehnica de pre-tratament pentru a evita zonele de neaderenta si petele negre.

Ulterior au fost dezvoltate si alte combinatii de aliaje ale zincului cu elemente precum Ni, Bi, Al, Sn cunoscute sub denumirea comerciala Galveco, BritePlus, a caror suma de elemente Sn,Bi,Al se situeaza in jurul valorii de 1%.Utilizarea acestora a creat probleme in special din cauza reactivitatii mari a aluminiului la procente mai mari de 0,01% cu solutia de fluxare utilizata.

In cele ce urmeaza, se face o prezentare detaliata a inventiei. In figurile 1 2,3,4,5,6,7, se prezinta: figura1 reprezinta linia tehnologica de zincare termica in bai complex microaliate de zinc cu staniu-bismut-cadmium-nichel, figurile 2,3 si 4 ilustreaza diferentele microstructurale dintre stratul de zinc pur si cel microaliat cu Sn-Bi-Cd-Ni in scopul punerii in evidenta a structurii compozite, figura 5 infatiseaza morfologia suprafetei stratului compozit iar figurile 6 si 7 ilustreaza diferentele dintre potentialele de coroziune in cazul testelor privind rezistenta la coroziune a stratului de zinc pur si el microaliat cu Sn-Bi-Cd-Ni, in scopul prezentarii eficientei crescute a procedului revendicat.



2  
Handwritten signature

Handwritten signature

28-05-2010

Procedeul de zincare termică a benzilor din oțel laminate la rece cu un conținut de carbon variind între 0,025-0,055%, conform prezentei invenții, se desfășoară în bai de zinc microaliate cu **staniu-bismut-cadmium-nichel**, la temperaturi de  $460 \pm 5^\circ\text{C}$ .

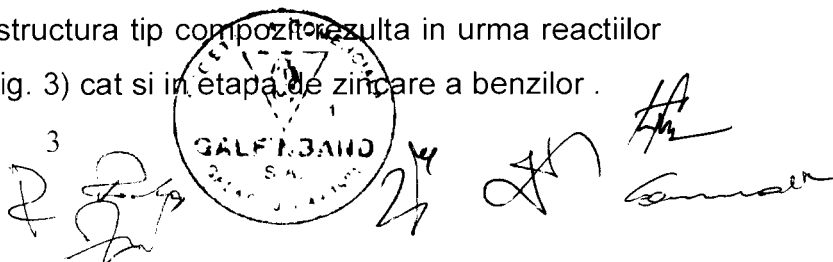
Microalierea baii de zinc are la baza urmatoarele etape :

- microalierea cu nichel pana la un continut de 0,14-0,16% s-a realizat folosind un prealiaj zinc-nichel sub forma de alicie ( de diametru max 1 mm) preancălzit la o temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , care a fost introdus în baia de zincare la  $600^\circ\text{C}$ . Omogenizarea topiturii se face prin menținere 30 minute la temperatura de prealiere și agitare mecanica timp de 10 minute;
- coborarea temperatura baii de zinc la cea de lucru si adaugarea simultana sub forma maruntita si distribuire uniforma pe suprafata baii de zinc a metalelor staniu, bismut si cadmiu, preancalzite la  $150^\circ\text{C}$ , cu omogenizarea baii prin mentinere timp de 15 minute la temperature de de  $460 \pm 5^\circ\text{C}$ ;
- prelevarea probelor pentru analize chimice si structurale;
- Stabilirea compozitiei optime a baii complex microaliate, 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 instalatie in flux continuu cu o pregatire clasica a suprafetei benzilor de otel fiind supusa operațiilor succesive de degresare, spălare, fluxare, preîncălzire și zincare. In figura 1 este prezentata linia tehnologica pe care s-a implementat inventia descrisa. Solutia de fluxare de pe banda a fost uscata prin deplasarea benzii intr-un cuptor de uscare (10) si preincalzire(11) la temperatura de  $140-150^\circ\text{C}$ . Viteza liniei de zincare a fost cuprinsa in intervalul 38-40 m/min. Tractiunea in banda a fost reglata automat cu ajutorul unui grup de role "S"(14). Reglarea grosimii de strat s-a realizat cu ajutorul dispozitivelor de uniformizare prin insuflare de aer avind debit si presiune mare, sub forma a doua jeturi lamelare in vederea inlaturarii excesului de topitura de pe banda (15). Racirea si solidificarea s-au realizat in interiorul unui agregat de racire controlata alimentat cu aer avand debit mare (12,13).

Analizele metalografice a acoperirilor cu zinc microaliat (fig 3.) arata comparativ cu acoperirea cu zinc pur (fig.2 ) formarea unui strat de compusi intermetalici Fe-Zn foarte fin(cu 78,6%) si o matrice de zinc continand compusi intermetalici Zn-Ni, Bi-Ni, Zn-Ni-Sn, uniform dispersati. Aceasta structura tip compozit rezulta in urma reactiilor care au loc atat in faza de microaliere(fig. 3) cat si in etapa de zincare a benzilor .

3



Morfologia suprafeței, rezultată fără stergere și la răcire liberă (fig5) arată formarea unor cristale fine cu aspect dendritic, strălucitoare 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 fig.7 a permis calculul mărimilor caracteristice coroziunii: intensitatea de curent de coroziune  $I_{cor}$ , potențialul de coroziune  $E_{cor}$ , densitatea de curent de coroziune  $i_{cor}$ , viteza de coroziune  $v_{cor}$  și indicele de penetrație  $p$ . Așa cum reiese din tabelul 1, 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 1. Mărimile caracteristice procesului de coroziune

Aliaj proba	$i_{cor}[A/m^2]$	$v_{cor}[g/m^2h]$	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

Handwritten signatures and a circular stamp of GALFINDAND S.A. are present at the bottom of the page.

## PROCEDEU DE ZINCARE TERMICĂ A BENZILOR SUBTIRI DE OTEL IN BAI DE ZINC COMPLEX MICROALIAATE CU STANIU-BISMUT-CADMIU-NICHEL

### Revendicari

1. Procedeu de obtinere prin zincare termica a acoperirilor cu zinc microaliat pe benzi subtiri din otel laminate la rece avand un conținut de carbon ce variaza intre 0,025-0,055%, **caracterizate prin** compozitia chimica Sn 2,5-3%, Bi 0,5-0,75%, Cd 0,25-0,3%, Ni 0,14-0,16% si structura tip compozit a stratului de zincare, constand in compusi intermetalici globulari Zn-Ni, Ni-Bi, Ni-Sn, Cd-Ni, Zn-Ni-Sn, fin dispersati in matricea de zinc, care determina:

- a) cresterea cu 50% a rezistentei la coroziune comparativ cu acoperirea cu zinc;
- b) reducerea cu 78,6% a stratului de compusi intermetalici Fe-Zn cu influenta favorabila asupra plasticitatii stratului depus;
- c) obtinerea unor suprafete stralucitoare fara defecte si cu cristale fine

The bottom of the page features several handwritten signatures in black ink. In the center, there is a circular official stamp. The stamp contains the text 'SOCIETATEA COMERCIALA GALFIN SANDU S.A.' around the perimeter and 'S.A.' in the center. The stamp is partially obscured by the signatures.

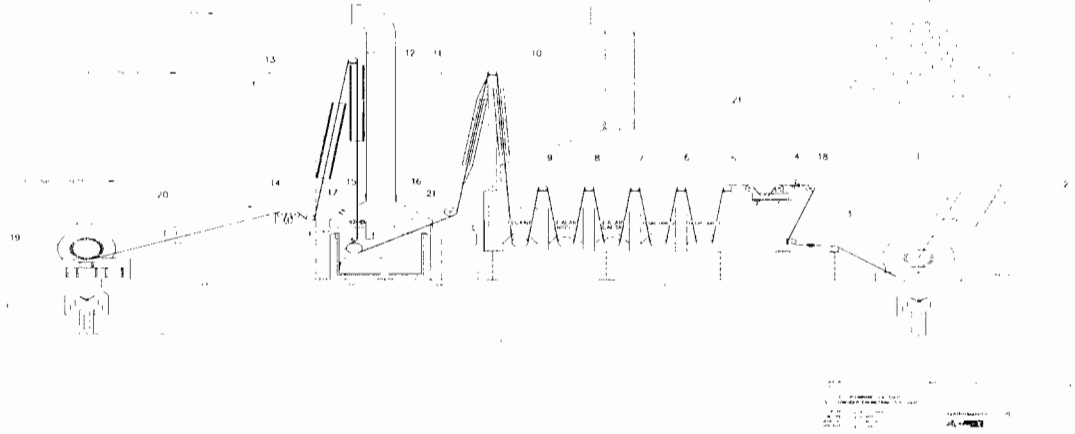


Fig. 1 Linie tehnologica de zincare termica in bai complex microaliate de zinc cu staniu-bismut-cadmium-nichel

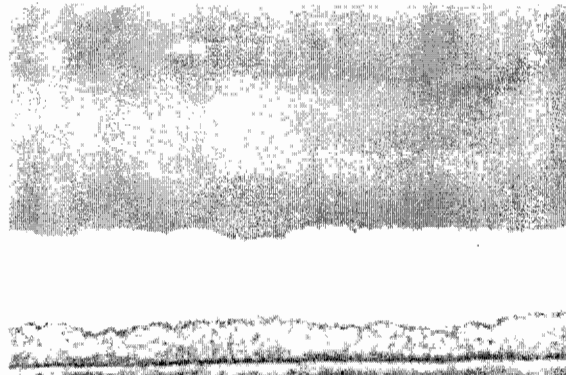


Fig. 2 Microstructura stratului de acoperire obtinut prin imersare in zinc pur, X200

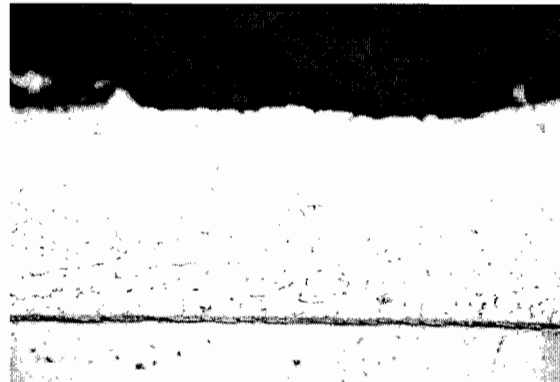


Fig.3 Microstructura stratului de acoperire obtinut la microalieria cu Sn-Bi-Cd-Ni (compusi intermetalici in matrice de zinc dendritic), x400

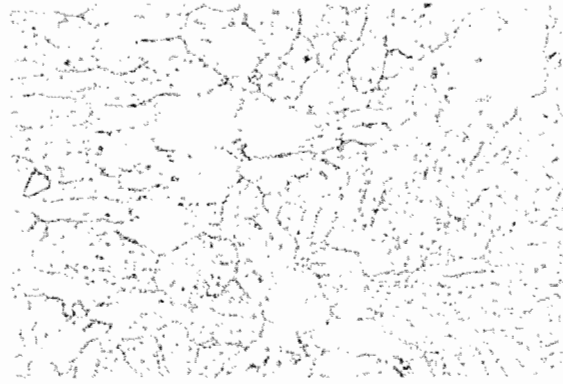


Fig.4 Microstructura aliajului obtinut la microalierea cu Sn-Bi-Cd-Ni



X50



X200

Fig.5. Morfologia suprafețelor obținute la acoperirile compozite

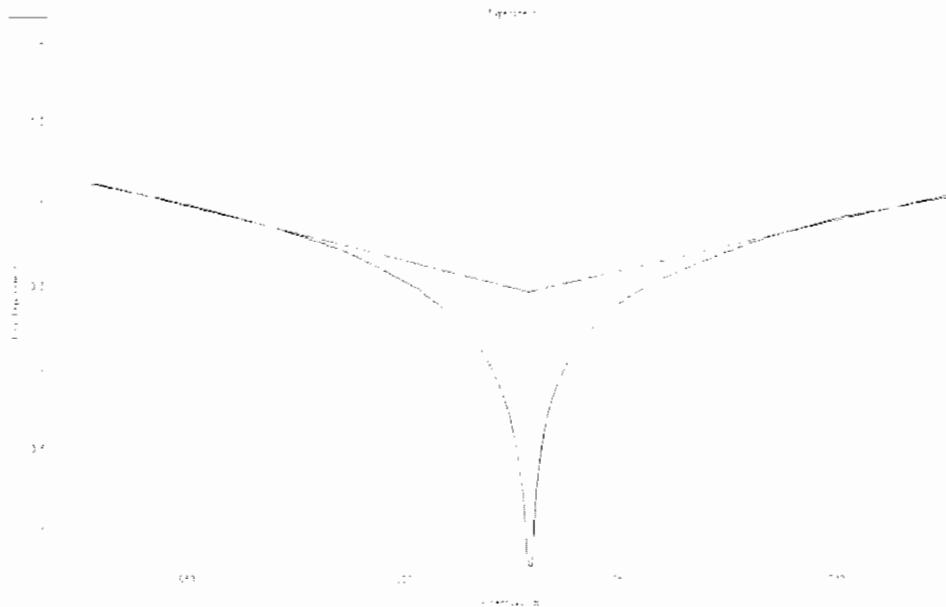


Fig.6 curba Tafel pentru Zn pur

6  
P. P. P.  
SOCIETATEA COMERCIALA  
GALFANBAND  
S.A.  
SIBIU  
[Signatures]



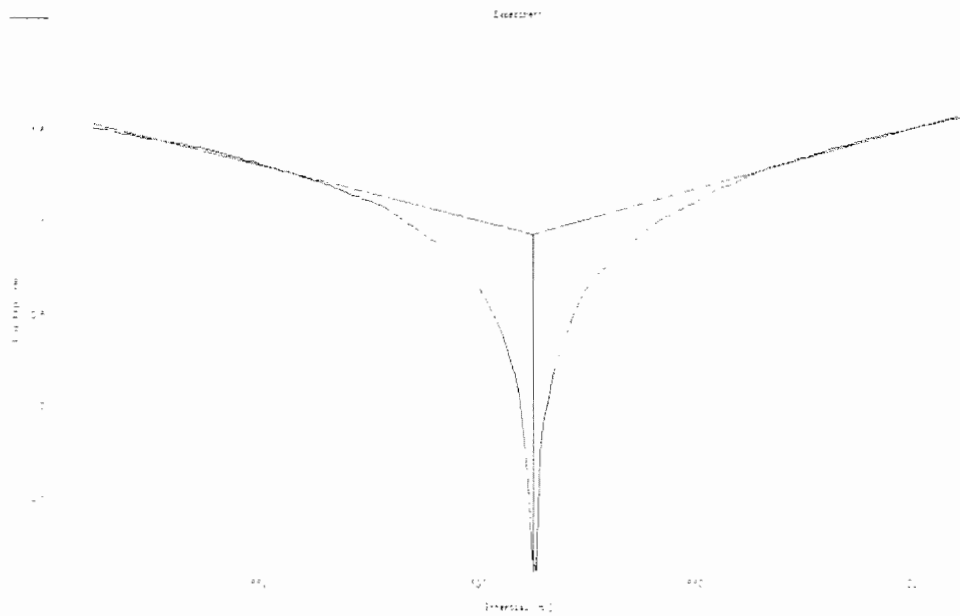


Fig.7. Curba Tafel pentru Zn-Sn-Bi-Cd-Ni

27 July 2010  
GALFENBAND S.A.  
SOCIETATE COMERCIALA  
S.A. GALFENBAND S.A.  
SALVAREA MEDIULUI

*[Handwritten signatures and initials]*