

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101976

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

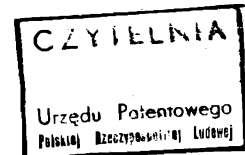
Zgłoszono: 18.12.74 (P. 176570)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.76

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1979

**Int. Cl.²
C23F 7/10**



Twórcy wynalazku: Andrzej Kozłowski, Helena Białostocka, Hanna Kolanko

Uprawniony z patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej,
Warszawa (Polska)

Kąpiel do fosforanowania powierzchni stalowych przed obróbką plastyczną na zimno

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel do fosforanowania powierzchni stalowych przed obróbką plastyczną na zimno.

Poważną trudnością w obróbce plastycznej detali stalowych na zimno jest tak zwane zimne spawanie pomiędzy powierzchnią obrabianego detalu a narzędziem, co z kolei powoduje zjawisko zatarcia, przyspieszające zużycie narzędzi oraz powoduje chropowatość obrabianej powierzchni. Dla przeciwdziałania zatarciu stosuje się różne środki, na przykład mydła metali alkalicznych (sodowe, litowe itp). Jednakże, przy większych naciskach jednostkowych następuje lokalny wzrost temperatury w miejscu styku narzędzia z obrabianym detalem, stosowane mydła topią się i przestają być dobrym środkiem smarnym.

Znane jest również wytwarzanie powłoki fosforanowej na powierzchni detali stalowych dla uniknięcia zatarcia. W tym przypadku powłoka fosforanowa spełnia podwójną rolę. Po pierwsze wyklucza bezpośredni styk, detal obrabiany – narzędzie, a więc eliminuje zjawisko zatarcia przynajmniej w takim zakresie nacisków jednostkowych, w jakim powłoka fosforanowa nie ulega zniszczeniu mechanicznemu. Następnie powoduje, że w miejscu obróbki znajduje się zawsze dostateczna ilość substancji smarnej. Wynika to nie tylko z fizycznej obecności środka smarnego w porach warstewki fosforanowej, lecz także z chemisorpcji zapewniającej bardzo ścisłe związanie warstewki smarnej z powierzchnią obrabianego metalu, nawet przy znacznych naciskach jednostkowych. Ponadto, szczególnie istotną przy dużych naciskach zaletą powłok fosforanowych jest wytwarzanie w procesie chemisorpcji mydeł cynkowych (w przypadku obecności fosforanów cynku) o wyższej temperaturze topnienia niż mydła sodowe lub litowe.

Mydła cynkowe spełniają skutecznie funkcję środka smarnego w szerokim zakresie temperatur. Fosforanowanie powierzchni stalowych umożliwiło wprowadzenie takich metod obróbki plastycznej na zimno jak wyciskanie przeciwbieżne lub spęczanie. Wymagane właściwości (masa jednostkowa – masa warstwy fosforanowej w gramach/m², skład chemiczny, struktura krystaliczna) powłok fosforanowych na stali przed obróbką plastyczną na zimno zależą przede wszystkim od przewidywanych nacisków jednostkowych i wzrostu oraz rozkładu temperatury w obrabianym detalu.

Jako środki do wytwarzania powłok używa się szeregu preparatów w postaci wodnych kąpeli. Najczęściej środki takie wytwarzają powłokę fosforanu cynkowego, sporadycznie warstwę fosforanów i tlenków żelaza. Przykładowo można wskazać środki podane w polskich opisach patentowych nr 88379 (powłoki z fosforanu cynkowego) i 87124 (powłoki z fosforanów i tlenków żelaza).

Wspólną cechą znanych środków jest stosunkowo wąski zakres ich stosowania limitowany temperaturą, czasem i sposobem obróbki. Wytworzone powłoki fosforanowe ze względu na masę jednostkową i strukturę krystaliczną są przydatne tylko do określonych procesów obróbki. I tak na przykład środek znany z polskiego opisu patentowego nr 88379 zawierający jony ortofosforanowe, azotanowe, cynkowe, niklawe i miedziowe oraz estry organiczne kwasu fosforowego umożliwia ciągłe fosforanowanie drutów stalowych w urządzeniach przelotowych w czasie 15–20 sekund. Wytworzona cienka powłoka fosforanu cynkowego umożliwia dalsze ciągnięcie drutów lecz nie nadaje się do takich procesów obróbki plastycznej na zimno, w których występują wyższe naciski jednostkowe (przeciąganie, tłoczenie, wyciskanie).

Kąpiele uzyskane z innych znanych środków (na przykład o nazwie handlowej 20–A) zawierające jony azotanowe i fosforanowe oraz tlenek cynku, wymagają wysokiej temperatury w czasie procesu, rzędu 85–98°C. Dodatkową wadą jest konieczność wstępnego aktywowania powierzchni metalicznej w przypadku uprzedniego trawienia kwaśnego lub zasadowego, na przykład ortofosforanem tytanu.

Kąpiel według wynalazku zawiera od 14–18 g/l jonów fosforanowych w przeliczeniu na P_2O_5 , od 37 do 42 g/l jonów azotanowych, od 24 do 27 g/l jonów cynkowych, od 0,01 do 0,1 g/l jonów Cu^{++} , od 0,01 do 0,1 g/l Ni^{++} , od 0,5 do 1,5 g/l wodorotlenku sodowego, od 0,1 do 0,8 g/l jonów azotynowych oraz ponadto do 1 g/l estrów organicznych kwasu fosforowego.

Kąpiel według wynalazku sporządza się z koncentratu zawierającego 140–180 g/l jonów fosforanowych w przeliczeniu na P_2O_5 , 370–420 g/l jonów azotanowych i 240–270 g/l jonów cynkowych. Stosunek jonów fosforanowych do azotanowych i cynkowych określony powyższymi zależnościami liczbowymi powoduje, jak wykazały przeprowadzone badania, że wytworzona powłoka fosforanowa składa się głównie z kryształów hopeitu $Zn_2/PO_4/2$ z małą zawartością fosfofillitu – $Zn_2Fe/PO_4/2$. Koncentrat zawiera ponadto 0,1–1,0 g/l jonów niklawych i 0,1–1,0 g/l miedziowych katalizujących proces nakładania warstwy fosforanowej. Dodatek estrów kwasu fosforowego w ilości do 10 g/l reguluje wielkość kryształów wytworzonej powłoki fosforanu cynkowego.

Wyżej opisany koncentrat rozpuszcza się w stosunku 1:10 w wodzie, do której wprowadza się okresowo lub w sposób ciągły azotyn sodu w postaci 10% roztworu wodnego do stężenia 0,1–0,8 g/l jonów NO_2^- i NaOH do stężenia 0,5–1,5 g/l.

Stężenie kąpeli roboczej określone w tak zwanych „punktach” oznaczających liczbę ml 0,1 N roztworu NaOH potrzebnych do zobojętnienia 10 ml kąpeli winno wynosić 50–90 punktów w zależności od parametrów obróbki plastycznej. Ze względu na nierównomierne wyczerpywanie się składników kąpeli podczas pracy uzupełnia się koncentratem zawierającym 280–320 g/l jonów fosforanowych w przeliczeniu na P_2O_5 , 140–190 g/l jonów azotanowych, 160–200 g/l jonów cynkowych i 0,1–1,5 g/l jonów niklawych.

Kąpiel według wynalazku umożliwia wytwarzanie powłok fosforanowych w zakresie temperatur 50–95°C i czasie 0,5–15 minut i daje możliwość regulacji masy jednostkowej w zakresie 2–8 g/m² w zależności od wielkości i rodzaju przewidywanych odkształceń fosforanowych detali stalowych obrabianych na zimno. Wysoka w porównaniu ze środkami znanymi zawartość hopeitu – $Zn_2/PO_4/2$ w stosunku do fosfofillitu $Zn_2Fe/PO_4/2$ zapewnia korzystną chemisorpcję środka smarnego przez wytworzoną warstwę fosforanową.

P r z y k ł a d. Do mieszalnika o pojemności roboczej 500 l wlewo 140 kg 75% kwasu ortofosforowego, 440 kg 50% kwasu azotowego i dodano stopniowo 150 kg tlenku cynkowego. Po rozpuszczeniu się tlenku cynku w kwasach dodano 600 g azotanu niklawego, 100 g azotanu miedziowego, 4 kg estru gliceryny i kwasu fosforowego. Roztwór uzupełniono do objętości 500 l. Sporządzony koncentrat rozpuszczono w wodzie w stosunku 1:10 i dodano jednorazowo 5,5 kg wodorotlenku sodowego i 1,5 kg azotynu sodowego. W tak przygotowanej kąpeli podgrzanej do temperatury 60°C fosforowano wsad prętów metalowych przeznaczonych do przeciągania przez 4 minuty. Po wyjęciu z kąpeli ustalono, że masa jednostkowa powłoki wynosiła 4,2 g/m², a powłoka miała strukturę drobnokrystaliczną składającą się głównie z kryształów hopeitu.

Zastrzeżenie patentowe

Kąpiel do fosforanowania powierzchni stalowych przed obróbką plastyczną na zimno zawierająca jony fosforanowe, azotanowe, cynkowe, niklawe, miedziowe i estry organiczne kwasu fosforowego w roztworze wodnym, z n a m i e n n a t y m, że zawiera od 14–18 g/l jonów fosforanowych w przeliczeniu na P_2O_5 , od 37 do 42 g/l jonów azotanowych, od 24 do 27 g/l jonów cynkowych, od 0,01 do 0,1 g/l jonów niklawych, od 0,01 do 0,1 g/l jonów miedziowych, od 0,5 do 1,5 g/l wodorotlenku sodowego, od 0,1 do 0,8 g/l jonów azotynowych oraz ponadto do 1 g/l estrów organicznych kwasu fosforowego.