



FI000093371B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT 93371(15) Patentti myönnetty
Patent meddelat 27 03 1995

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 23G 1/10

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	911398
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.03.91
(24) Alkupäivä - Löpdag	25.07.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	22.03.91
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.12.94
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/FR90/00564
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
26.07.89 FR 8910093 P	

(71) Hakija - Sökande

1. UGINE, Aciers de Chatillon et Gueugnon, 4, Place de la Pyramide, La Défense 9,
92800 Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Henriët, Dominique, 6 Allée des Ecuyers, 78240 Chambourcy, France, (FR)
2. Paul, Didier, 43 Rue de la Convention, 71130 Gueugnon, France, (FR)
3. Prost, Laurent, 151 Rue Léon Ecoffet, 73400 Ugine, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Peittausmenetelmä happokylvyssä metallisille tuotteille, jotka sisältävät titaania tai vähintään yhtä titaaniryhmän kemiallista alkuainetta
Betningsförfarande i ett syrabad för metallprodukter som innehåller titan eller åtminstone ett kemiskt grundämne ur titanfamiljen

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP B 236354 (C 23G 1/08),
Patent Abstracts of Japan, vol. 11, nro 322 (C 453) (2769) 20 October 1987 &
JP-A 62-109998 (Kobe Steel)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Peittausmenetelmä happokylvyssä sisältäen hapettimen peittauksen kinetiikan lisäämiseksi, jossa muodostuu vähintään yksi peroksidoitu johdannainen peitattavassa tuotteessa olevasta titaanista tai vähintään yhdestä titaaniryhmän alkuaineesta metallin ionisoituessa korkeammalle valenssille, peroksidoidun yhdisteen muodostumisen ollessa tarkkailtu määrittämällä redokspotentiaali ja hapettimen määrä on rajoitettu siten hapetus-pelkistyspotentiaali pysyy pienempänä kuin metallisen tuotteen passivoitumispotentiaali.

Betningsförfarande i ett syrabad som innehåller ett oxidationsmedel för ökande av betningskinetiken, varvid bildas åtminstone ett peroxigenerat derivat av titan eller av åtminstone ett grundämne ur titanfamiljen i produkten som skall betas och metallen har joniserats till högre valens, och bildandet av den peroxigenerade föreningen styrs genom mätning av redoxpotentialen och mängden oxidationsmedel begränsas för hållande av oxido-reduktionspotentialen lägre än passiveringspotentialen hos metallprodukten.

Peittausmenetelmä happokylvyssä metallisille tuotteille, jotka sisältävät titaania tai vähintään yhtä titaaniryhmän kemiallista alkuainetta

5 Keksintö kohdistuu menetelmään tuottaa peittaus metalliselle tuotteelle, joka sisältää titaania tai vähintään yhtä titaaniryhmän kemiallista alkuainetta happokylvyssä.

10 Metallurgian alalla on tunnettua, että tuottamisen aikana takomisvaiheisiin tai lämpökäsittelyyn alistetut metalliset tuotteet tai metalliseokset tulevat pinnoitetuiksi hilsekerroksella. Lopputuotteen hyvän pinnan laadun tuottamisen tärkeyden kannalta koko muodostunut hilsekerros täytyy vuorostaan poistaa peittausmenetelmillä.

15 Tunnetun menetelmän mukaisesti peittausmenetelmä sisältää lopputuotteen upottamisen peittauskylpyyn, joka muodostuu typpihaposta HNO_3 ja vetyfluoridihaposta HF pitoisuuksilla 6 - 16 % HNO_3 :a litrassa ja 1 - 5 % HF :a litrassa, työskentelylämpötilan ollessa alueella 40 - 60 °C.

20 Eräs yleisimmin käytetty peittauskylpy titaatin peittaamiseksi perustuu typpihappoon, happoon, joka aiheuttaa erityisen myrkyllisten NO_2 , höyryjen ja nitratujen tuotteiden (nitraattien ja nitriittien) muodostumisen effluentteihin. Vaikka muodostettu suurin nitraattipitoisuus on suhteellisen korkea, muodostettu nitriittipitoisuus on paljon pienempi, koska nitriitit aiheuttavat nitrosaminien muodostumisen, jotka ovat haitallisia yhdisteitä.

25 Titaanipohjaisille metallurgisille tuotteille tunnetaan myös peittausmenetelmiä, jotka sisältävät kylvyn käytön, joka sisältää seoksen halogenoituja happoja sisältäen pääasiassa vetykloridihappoa HCl ja vetyfluoridihappoa HF .

30 Tämän menetelmän haittana on, että liuetteissaan titaani hapettuu valensille III ja muodostaa haihtuvia yhdisteitä.

35

Esimerkiksi liuotettuna vetykloridihappoon titaani muuttuu TiCl_3 :ksi, joka alkaa sublimoitua $80\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Ennen sublimoitumista TiCl_3 hajoaa $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$:ksi seuraavan yhtälön mukaisesti:

5



TiCl_4 on erityisen haihtuva, sen höyrynpaine $50\text{ }^\circ\text{C}$ on 42 mm Hg .

10

Keksinnön kohde on peittausmenetelmä happamassa väliaineessa metallisille tuotteille, jotka sisältävät titaania tai vähintään yhtä titaaniryhmään kuuluvaa kemiallista alkuainetta, menetelmään, jolla hapetin tuodaan hapokylpyyn, joka poistaa edellä esitettyjen peittausmenetelmien haitat, jossa peittauksen kinetiikan lisäämiseksi,

15

- muodostetaan vähintään yksi peroksidoitu johdannainen peitattavassa tuotteessa olevasta titaanista tai vähintään yhdestä titaaniryhmän alkuaineesta, metallien ionisoituessa korkeammalle valenssille,

20

- peroksidoidun yhdistymisen muodostumista valvotaan määrittämällä redoxpotentiaalia, ja

- hapettimen määrä on rajoitettu pitämään hapetuspelkistys potentiaalin pienempänä kuin metallisen tuotteen passivoitumispotentiaali.

25

Tällainen menetelmä perustuu siihen tosiasiaan, että kun metallin oksidoidut johdannaiset on ionisoitu korkeammalle valenssille, ne tulevat aggressiivisiksi metallille ja sen oksideille, jotka on ionisoitu matalammille valensseille. Ionisoinnilla korkeammille vakansseille tarkoitetaan erityisesti ioneja, kuten titanaatti, vanaatti, zirkonaatti, niobaatti, tantalaatti ja uranaatti.

30

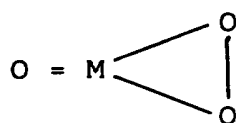
Peittauhappokylpy on edullisesti kylpy, joka sisältää olennaisesti hapon, joka on valittu vetyfluoridihaposta, rikkihaposta, kloorivetyhaposta, fosforihaposta ja muurahaishaposta, mutta voidaan käyttää toista happoa, joka on kykenevä peittaamaan hapettuneen titaanin tai mineraalihappojen seosta kuten $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$.

35

Jotta saataisiin peittauskinetiikka alkamaan lisää-
tään happokylpyyn voimakasta hapetinta, joka aiheuttaa
vähintään peroksidoidun johdannaisen muodostumisen metal-
lista.

- 5 Tulisi huomata, että titaani ja titaaniryhmän alku-
aineet muodostavat hapettuneita johdannaisia hapettimien
kanssa. Riippuen saavutetusta hapettumisasteesta seuraavan
tyyppisiä yhdisteitä havaitaan.

10



- jossa M on titaani tai yksi titaaniryhmän alkuaine.
15 Tällaiset yhdisteet ovat persuoloja, erityisen voimakkaita
hapetinaineita.

Hapetin valitaan edullisesti vetyperoksidista,
ureaperoksidista tai kaasusta kuten otsoni tai happi.

- Vetyperoksidi lisätään suoraan happokylpyyn määrä-
20 nä, joka on vähemmän 0,5 % painosta; se voidaan myös lisä-
tä persuolana tai perhappona, yhdisteenä joka tuottaa ve-
typeroksidia hajaantumalla happamassa väliaineessa. Urea-
peroksidia voidaan käyttää määränä, joka on pienempi kuin
1,2 % painosta.

- 25 Seuraava kuvaus tekee helpommaksi ymmärtää keksin-
töä.

- Tämän keksinnön mukainen menetelmä kohdistuu peit-
tausmenetelmään happokylvyssä metallituotteelle tai metal-
liseokselle, joka sisältää titaania tai vähintään yhtä
30 titaaniryhmän kemiallista alkuainetta, erityisesti vana-
diinia, zirkoniumia, niobiumia, tantaalia ja uraania.

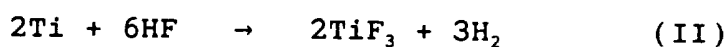
Peittausreaktion mekanismi on samanlainen maini-
tuille eri metalleille ja seoksille.

- Kuvauksena esittelemme titaanin peittausmenetelmän
35 yksityiskohdat.

Tavallinen happokylpy on edullisesti vetyfluoridihapon kylpy pitoisuudella, joka on alueella 0,2 - 10 paino-%. Muita happoja voidaan käyttää kuten esimerkiksi rikkihappoa, edellyttäen, että ne sisältävät peroksidoidun muodon titaaniyhmän metallisesta alkuaineesta peittavassa tuotteessa.

Titaanin peittauksen tapauksessa laboratoriokokeet ovat osoittaneet, että vetyfluorihappo hyökkää hapettuneeseen titaaniin reaktion

10



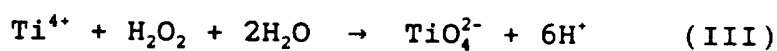
mukaisesti.

Titaanitrifluoridi muuttuu tetrafluoridiksi HF ylimäärän läsnäollessa.

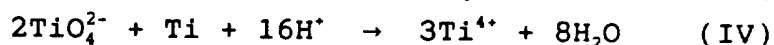
15

Jotta nopeutettaisiin peittauskinetiikka, tämän keksinnön mukainen menetelmä sisältää vähintään yhden metallin hapettuneen johdannaisen ionisoituneena korkeammalle valenssille, ja titaanipeittauksen tapauksessa titaanin peroksidoidun johdannaisen, pertitanaatin, muodostumisen, joka on erityisen aggressiivinen titaania ja sen oksideja kohtaan.

20



25



Reaktiossa (IV) ei ole enää jäljellä ylimäärin H^+ :aa vaan sen sijaan H_2O :n muodostuminen, mikä pienentää lisätyn H^+ :n vaikutusta peittattavan metallin tai seoksen kideverkoon ja näin pienentää peittattavan tuotteen haurautta.

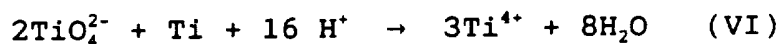
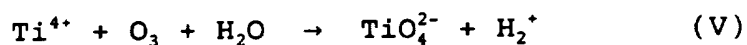
30

Pertitanaatti voidaan tuottaa myös ureaperoksidin vaikutuksella, mikä hajaantuessaan lisää vetyperoksidia. Tämä yhdiste on kiinteä ja voidaan siten liikutella helpommin.

35

Vaihtoehtoisesti pertitanaatin muodostuminen voidaan saada aikaan puhaltamalla otsonia kylpyyn. Pertita-

naatin muodostumiseen johtavat reaktiot ovat tällöin:



5

Otsoni voidaan korvata hapella.

On tunnettua että persuolojen lisääminen happamaan väliaineeseen tuottaa vetyperoksidia hajaantumalla. Persuolat joita voidaan käyttää ovat erityisesti permanganaatteja, persulfaatteja, pertitanaatteja, pervanadaatteja, perboraatteja,...

Perhappoja, jotka myös hajaantuvat H_2O_2 :ksi happamassa väliaineessa, voidaan myös käyttää. Erityisesti voidaan mainita: perboorihappo, pertitaanihappo, peretikkahappo, perriikkihappo, jotka ovat suurimmalta osalta muilla teollisuuden aloilla käytettyjä happoja.

TiO_4^{2-} muodostumista valvotaan määrittämällä hapetuspelkistyspotentiaali peittauskylvystä. REDOX potentiaali on korroosiota kestävän elektrodin (esimerkiksi platina) ja vertailuelektrodin väliltä mitattu potentiaaliero, molempien näiden elektrodien ollessa upotettuna tutkittavaan kylpyyn. Määritetty arvo tekee mahdolliseksi toisaalta määrittää peittauskylvyn hapetusvoima ja toisaalta hallita kylpyä kemiallisia yhdisteitä lisäämällä, jotta säilytettäisiin määrätty kylvyn hapetuskyky. Titaanin tai titaaniyhdisteen peittaamiselle hapetus-pelkistyspotentiaali on pidetty erityisesti välillä

(+150, -350) mV/Ag/AgCl.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä parantaa peittauksen tehokkuutta titaanille ja sen seoksille, titaani-ryhmän kemiallisille alkuaineille ja niiden seoksille ja tekee niin standardikylvyn käytön edullisesti sisältäen vain yksinkertaista happoa, hapettavan kylvyn, jonka perushapetin on peroksidoitu yhdiste titaanista tai titaani-ryhmän alkuaineesta.

Tämän keksinnön menetelmän mukaisesti suoritettussa titaanin peittäusesimerkissä painohäviö tasomaiselle tuotteelle on 40 - 80 g/m². Saatu pinnan laatu on verrattavissa typpi-vetyfluori-menetelmällä saatuun. Ylipeittäusvaikutuksia ei muodostunut. Vetyperoksidin käyttö antoi käsitellyn, valkaistun pinnan esteettisesti mieluisella ulko-
5 muodolla.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän arvo aiheutuu erityisesti siitä tosiasiasta, että hapetin valmistetaan
10 "in situ" ilman myrkyllisten tai saastuttavien yhdisteiden lisäämistä.

Koska peittäusreaktio suoritetaan periaatteessa pertitanaattilla ja/tai titaaniryhmän alkuaineiden peroksiedeilla vetyfluorihapon syöte on pienentynyt.
15

Tämä menetelmä ei aiheuta ilmansaasteita; edelleen, liuokset voidaan käsitellä ja kierrättää ja tämä pidentää peittäuskylvyn käyttökelpoista ikää.

Peroksidoitujen yhdisteiden (pertitanaattien, perzirkonaattien, pertantalaattien, perniobaattien, peruranaattien, pervanadaattien) muodostuminen vaatii H₂O₂:n lisäämistä, erityisen kiinnostavan yhdisteen ekologiselta kannalta, koska se hajaantuu H₂O:ksi ja O₂:ksi, edullinen
20 piirre biogeneesille.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä johtaa näin ollen myrkyllisten yhdisteiden vähenemiseen ja jopa poistumiseen ilma- ja vesijätteissä.
25

Kun katsotaan liuoksia ja käytettyjä kylpyjä, käsittely sopeutuu hallinnollisiin määräyksiin teollistuneissa maissa. Esimerkiksi käsittely kalkkimaidolla johtaa metallihydroksidien saostumiseen ilman myrkyllisten anionisten muotojen erottamista, mitä ei tapahdu nitraatilla, jotka kaikki ovat vesiliukoisia. Tämän keksinnön mukainen
30 menetelmä on puhdas ja ekologinen menetelmä.

Hapettavan kylvyn käyttö ilman vety-ylimäärää estää vedyn diffuusion peitatus kappaleen metalliverkkoon, kuten tapahtuu pelkistävässä kylvyssä. Tällä tavoin peitatus
35 tuotteen hauraus vähenee.

Patenttivaatimukset

1. Peittausmenetelmä happokylvyssä metallituotteelle tai metalliseostuotteelle, joka sisältää titaania tai
5 vähintään yhtä titaaniryhmän kemiallista alkuainetta, missä hapetin laitetaan happokylpyyn, t u n n e t t u siitä, että peittauksen kinetiikan nopeuttamiseksi,

- vähintään yhtä peroksidoitua johdannaista titaanista tai vähintään yhdestä titaaniryhmän alkuaineesta,
10 joka on pinnattavassa tuotteessa mukana, muodostuu metallin ionisoituessa korkeammalle valenssille,

- peroksidoidun yhdisteen muodostumista seurataan määrittämällä redokspotentiaali, ja

- hapettimen määrä on rajoitettu siten, että hapetuspelkistyspotentiaali säilyy pienempänä kuin metallisen
15 tuotteen passivoitumispotentiaali.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happokylpy on kylpy sisältäen happoa, joka on valittu fluorivetyhaposta, rikkihaposta,
20 kloorivetyhaposta, fosforihaposta ja muurahaishaposta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetin on kaasu valittuna hapesta ja otsonista.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
25 t u n n e t t u siitä, että hapetin on valittu vetyperoksidista ja ureaperoksidista.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetus-pelkistyspotentiaali titaanin tai titaaniyhdisteen peittämiseksi on sisällytettynä
30 alueeseen:

(+150 - 350) mV/Ag/AgCl.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happokylpyyn lisätyn vetyperoksidin
35 määrä vähemmän kuin 0,5 paino-%.

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happokylpyyn lisätyn ureaperoksidin määrä on vähemmän kuin 1,2 paino-%.

5 8. Patenttivaatimuksista 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetin on persuola.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetin on peitattavassa tuotteessa olevan titaanin tai vähintään yhden titaaniryhmän kemiallisen alkuaineen persuola.

10 10. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetin on perhappo.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetin on peitattavassa tuotteessa olevan titaanin tai vähintään yhden titaaniryhmän kemiallisen alkuaineen perhappo.

12. Jokin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaaniryhmän kemiallinen alkuaine on vanadiini, zirkonium, niobium, tantaali tai uraani.

Patentkrav

1. Betningsförfarande i ett syrabad för metallprodukter eller metallegeringar som innehåller titan eller
5 åtminstone ett kemiskt grundämne ur titanfamiljen och enligt vilket ett oxidationsmedel införs i syrabadet, k ä n n e t e c k n a t därav, att för ökande av betningskinetiken

- åtminstone ett peroxiderat derivat av titan eller
10 av åtminstone ett grundämne ur titanfamiljen i produkten som skall betas, bildas då metallen joniseras till en högre valens,

- bildandet av den peroxiderade föreningen följes genom mätning av redoxpotentialen, och

15 - mängden oxiderande medel begränsas för hållande av oxidations-reduktionspotentialen lägre än passiveringspotentialen hos metallprodukten.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att syrabadet är ett bad som inne
20 håller en syra, vilken valts bland fluorvätesyra, svavelsyra, klorvätesyra, fosforsyra och myrsyra.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet är en gas, vilken valts bland syre och ozon.

25 4. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet valts bland väteperoxid och ureaperoxid.

5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidations-reduktionspotentialen
30 för betning av titan eller en förening av titan ligger i området

(+ 150 - 350) mV/Ag/AgCl.

35 6. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att den i syrabadet införda mängden väteperoxid understiger 0,5 vikt-%.

7. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den i syrabadet införda mängden
ureaperoxid understiger 1,2 vikt-%.

5 8. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet är ett per-
salt.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet är ett persalt
av titan eller av åtminstone ett kemiskt grundämne ur ti-
10 tanfamiljen, som ingår i produkten som skall betas.

10. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet är en per-
syra.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e -
15 t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet är en persyra
av titan eller av åtminstone ett kemiskt grundämne ur ti-
tanfamiljen, som ingår i produkten som skall betas.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 11,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det kemiska grundämnet
20 ur titanfamiljen är vanadin, zirkonium, niobium, tantal
eller uran.