

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

69 842

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 48d¹/7/10

Zgłoszono: 11.10.1967 (P. 122 961)

Pierwszeństwo: 30.11.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C23f 7/10

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1972

Opis patentowy opublikowano: 18.03.1974

Uprawniony z patentu: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt
n/Menem (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób nanoszenia warstwy fosforanu manganawego na żelazo lub stal

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób nanoszenia warstwy fosforanu manganawego na żelazo i stal.

Wytwarzanie na stali warstwy fosforanu manganawego podczas fosforanowania w kwaśnym roztworze wodnym fosforanu manganawego zależy w znacznej mierze od obróbki wstępnej. Obróbka wstępna elementów stalowych w mocno zasadowych roztworach wodnych oczyszczaczy prowadzi do powstawania warstwy grubokrystalicznej, która również po długim okresie fosforanowania może wykazywać jeszcze miejscowe defekty w postaci pozbawionej ciągłości powłoki krystalicznej. Osadzaniu się powłoki gruboziarnistej sprzyja także wytwarzanie obrabianego przedmiotu w kwasie solnym lub siarkowym. Przeciwnie, drobnokrystaliczne, równomiernie kryjące warstwy uzyskuje się, gdy powierzchnia metalu zostanie odtłuszczo-
na środkiem organicznym, np. ropą naftową. Niekorzystnego efektu obróbki w mocno kwaśnych lub mocno zasadowych roztworach wodnych można uniknąć dzięki obróbce środkiem organicznym przed fosforanowaniem w czasie schnięcia elementu po spłukaniu go wodą. Dalszym środkiem prewencyjnym jest wytarcie szmatą odtłuszczonych zasadami lub wytrawionych elementów, po spłukaniu wodą. W miejscu wytartym tworzy się prawie bez wyjątku powłoka bardzo drobnokrystaliczna. Także po innych sposobach obróbki mechanicznej, np. piaskowaniu lub drutowaniu po-

2

wierzchnie obrobione uzyskują drobnokrystaliczną, szczelną warstwę powierzchniową.

Już od dawna starano się zastosować obróbkę wstępną, polegającą na gruntownym odtłuszcza-
jącym oczyszczaniu zasadowym oraz ewentualnie za pomocą trawienia kwasami rozpuszczającego
tlenki w połączeniu z metodami mechanicznymi, w celu uzyskania drobnokrystalicznej, szczelnej warstwy fosforanu manganawego. Zastosowanie do fosforanowania fosforku cynkowego, np. po odtłuszczeniu zasadami lub wytrawieniu kwasem, spłukanie powierzchni stali wodnym roztworem zawierającym skondensowany fosforan, kwas
szczawiowy czy fosforan tytanu, nie daje pożą-
danych rezultatów. Także wstępne spłukiwanie za-
sadowym roztworem nadmanganianu nie daje na
dłuższą metę w pełni zadowalających rezultatów.

Znane jest ponadto stosowanie kwaśnych roztworów wodnych, zawierających jako składnik warstwowotwórczy ortofosforan jednomanganawy. W celu przyspieszenia procesu tworzenia warstwy dodaje się często utleniaczy do tych roztworów. Fosforanowanie jednak roztworami na bazie fosforanu manganawego powoduje często powsta-
wanie powłoki o nierównomiernej grubości.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad znanych sposobów.

Cel ten osiągnięto przez opracowanie sposobu według wynalazku, który charakteryzuje się tym, że powlekane elementy płucze się wstępnie wodną

zawieszoną truchnorozpuszczalnego ortofosforanu manganaowego, a następnie poddaje działaniu roz-
tworu fosforanuującego na bazie fosforanu man-

ganaowego.

Jako trudno rozpuszczalne ortofosforany manga-
nawe nadają się na przykład takie, które przy

zobojętnianiu roztworu zasadami osiągały wartość
pH równą 7,5, przy czym można dodawać kwas

do jęgu lub odwrotnie. W innych metodach pro-
dukcji stosuje się pozabawione fosforanu roztwory

10 soli manganu, powodując strącenie fosforanu man-
ganu dzięki dodaniu ortofosforanu dwusodowego

15 lub ewentualnie ortofosforanu trójsodowego. Sto-
sunek molowy Mn do P_2O_5 w osadzie otrzymuje

się odpowiednio do warunków strącenia i może
przykładowo mieścić się on w granicach: 1 mol Mn

do 0,8 mola P_2O_5 — 1 mol Mn do 0,33 mola
 P_2O_5 . Działanie wstępnego pikowania wytęża za-

20 leży od struktury kryształicznej zdyspergowanego
fosforanu manganaowego. Szczególnie dobre wyniki

25 uzyskuje się wówczas, gdy co najmniej jedna
część fosforanu manganaowego występuje w po-

30 staci hurallitu. Wykrywanie udaje się w prosty
sposób, znanymi metodami rentgenograficznymi,

35 takimi jak zdjęcie Debye-Scherrera. Pikowanie
wstępne roztworem zawierającym hurallit fosfo-

40 ranem manganaowym daje następnie podczas fo-
sforanowania drobnokryształiczną warstwę fosfora-

45 nu manganaowego, w której przy obserwacji go-
łym okiem nie można rozpoznać kryształów.

50 Aktywność działanie fosforanu manganaowego
zależy ponadto od wielkości jego ziarn i wzrasta

55 wraz ze stopniem zmielenia. Bardzo dobre rezul-
taty osiągnano na przykład z fosforanem manga-

60 nym, którego ziarna w 50% miały wielkość
mniejszą niż 10 μ , a około 90% poniżej 30 μ . Zado-
wala-
jącej rezultaty osiągnano jednakże już w przy-

65 padku fosforanu manganaowego o nieco grubszym
ziarnieniu.

70 Ilość, w jakiej stosuje się fosforan manganaowy
ustala się zależnie od stopnia uszlachetniania po-

75 nalezku jest możliwie wysoki stopień rozprosze-
nia fosforanu manganaowego w kapieli pikowania
wstępnego. Zalecane jest rozpraszanie fosforanu
manganaowego poprzez intensywne mieszanie ka-

80 piei, jak również możliwie częste wprawianie ka-
peli w silny ruch, na przykład przez mieszanie,
przepomowywanie albo przedmuchiwanie sprężo-
nym powietrzem. W celu osiągnięcia możliwie wy-

85 sokiego stopnia rozproszenia i zapobieżeniu zbyt
prędkiemu osadzeniu się fosforanu manganaowego
dodaje się do kapieli zasadowy pirofosforan. Naj-
lepiej w tym przypadku stosować pirofosforan

90 czterosodowy, zmieszany z pirofosforanem dwu-
zasadowym. Wyjątkowo stosowanie pirofosforanu
nie jest jednakże zalecane, ponieważ może on na-
skutek niskiej wartości pH przy wstępnym pu-

95 kaniu opóźniać proces tworzenia się warstwy fo-

fosforanowej, przeszkadzając tworzeniu się właści-
wej warstwy w kapieli w roztworze fosforanu

5 na przykład trójsodowego. Bardziej skondensowane fosforany,
manganaowego. Zawartość pirofosforanu w ka-

10 ppieli równa się przeważnie 0,5 do 5 g/litr.
Dodanie do wstępnego pikowania tensydów,
a szczególnie substancji niefionowych wpływa ko-

15 rzyźnie na trwałość kapieli.
Do pikowania wstępnego dodaje się dodatkowo
drobno rozproszony i truchnorozpuszczalnego

20 ortofosforanu żelaza oraz ewentualnie pirofosto-
ranu wapnia. Dodatki te sprzyjają tworzeniu się
drobnokryształicznej powłoki fosforanu mangana-

25 wego. Podobnie jak w przypadku fosforanu man-
ganowego również efekt działania dodatków wzra-
sta wraz z obniżaniem się wielkości ich ziarnie-

30 nia. Ortofosforan żelaza oraz ewentualnie piro-
fosforan wapnia może być dodawany do kapieli
zostawianych na kilka dni.

35 Wstępne pikowanie można wykonywać przez za-
mieszanie, przepływ i natryskiwanie w tempera-
turach od temperatury pokojowej do 100°C. Za-

40 zwykłej pomiędzy wstępnym pikowaniem a fosfo-
ranowaniem nie stosuje się spulchniania wodą, jak-
kolwiek takie spulchnianie pośrednie nie zmniej-

45 sza w sposób istotny skuteczności działania.
Kolejne fosforanowanie fosforanem mangana-
wym można wykonywać wszystkimi znanymi spo-

50 sobami tworzenia warstwy fosforanu manganaowe-
go. Przed wszystkim stosuje się zauszanie, jed-
nakże można także otrzymywać pozabawione wad

55 warstwy poprzez przepływ lub natryskiwanie.
Sposób według wynalazku jest wyjaśniony bli-
żej na podstawie podanego poniżej przykładu.

60 Półki (blacha stalowa marki RSt 1405 m
i hartowane jako zębate ze stali) obrabiano róż-
nymi sposobami, a następnie fosforowano w ka-

65 ppieli fosforanu manganaowego. Zastosowano obró-
bkę taką, jak odłuszczenie ropy natłową, w ciągu
5 minut zauszania w temperaturze 20°C, oczy-

70 szczenie mocno zasadowym oczyszczaniem zawie-
rającym 25 g/l NaOH + 25 g/l Na_2SiO_3 + 2,5 g/l
dodęcylobenzenosulfonianu w H_2O podczas 10 mi-

75 nut zauszania przy 95°C. Następnie przeprowa-
dza się trawienie w kwasie siarkowym zawierają-
jącym 150 g/l H_2SO_4 + 3 g/l inhibitora w H_2O przez

80 10 min. zauszania w temperaturze 60°C, spul-
kanie zimną wodą, spulchnianie gorącą wodą i fosfo-
ranowanie fosforanem manganaowym zawierającym

85 8,85 g/l Mn + 26,8 g/l P_2O_5 + 2,88 g/l NO_3 + 0,25 g/l
NI w H_2O przez 10 minut zauszania przy 95°C.
Po tym prowadzi się pikowanie wstępnie: 2 g/l fo-

90 sforanu manganaowego (36% Mn, 39% P_2O_5 , za-
wartość hurallitu; wielkość ziarnienia: 50% >
> 3,8 μ ; 90% < 30 μ w H_2O ; 1 minuta zausz-

95 ania przy 90°C. Kapieli była mieszana. Albo 2 g/l
fosforanu manganaowego jak wyżej + 2 g/l $Na_4P_2O_7$;
1 min. zauszania przy 90°C; kapieli mieszana.

100 Kapieli do pikowania wstępnego może zawierać rów-
nież 1,5 g/l fosforanu manganaowego + 0,5 g/l fo-
sforanu żelazowego (drobno zmielonego) + 2 g/l

105 $Na_4P_2O_7$; 1 minuta zauszania przy 90°C; kapieli

mieszana, lub też kąpiel o składzie: 1,5 g/l fosforanu manganawego + 0,5 g/l pirofosforanu dwuwapniowego (drobno zmielonego) + 2 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 1 minuta zanurzenia przy 90°C; kąpiel mieszana.

W tabeli podano poszczególne próby z przeprowadzonymi stopniami obróbki oraz otrzymane wyniki. Porównanie wyników próby 2 z wynikami prób 3—6 oraz próby 7 z wynikami prób 8—11 wyraźnie uwydatnia korzystne działanie płukania wstępnego. Blacha i koło zębate posiadały we wszystkich przypadkach praktycznie takie same co do wyglądu powierzchnie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nanoszenia warstwy fosforanu manganawego na żelazo lub stal, **znamienny tym**, że powlekane elementy płucze się wstępnie wodną zawiesiną trudno rozpuszczalnego ortofosforanu manganawego a następnie poddaje działaniu roz-

tworu fosforanującego na bazie fosforanu manganawego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w roztworze do płukania wstępnego stosuje się ortofosforan manganawy, który co najmniej w części zawiera huraulit.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że do roztworu wstępnego płukania dodaje się zasadowego pirofosforanu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że do roztworu płukania wstępnego dodaje się ortofosforanu żelaza.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że do roztworu płukania wstępnego dodaje się trudno rozpuszczalnego pirofosforanu wapnia.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że do roztworu płukania wstępnego dodaje się tensydów.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się co najmniej część trudno rozpuszczalnego fosforanu o wielkości ziarn poniżej μm .

Tabela

Próba nr	Stopnie obróbki										Stopień pokrycia powierzchni metalu fosforanem manganu (%)	Uziarnienie warstwy fosforanu manganu
	Odtłuszczenie ropą naftową	Mocno zasadowy oczyszczacz	Zimna woda	Kwas siarkowy	Zimna woda	Gorąca woda	Wstępne płukanie	Wstępne płukanie	Wstępne płukanie	Wstępne płukanie	Fosforanowanie fosforanem manganu	
1	+		—			+					+	drobne
2		+	+			+					+	bardzo grube
3		+	+			+	+				+	średnie
4		+	+			+		+			+	drobne
5		+	+			+			+		+	bardzo drobne
6		+	+			+				+	+	bardzo drobne
7		+	+	+	+	+					+	grube
8		+	+	+	+	+	+				+	średnie
9		+	+	+	+	+		+			+	drobne
10		+	+	+	+	+			+		+	bardzo drobne
11		+	+	+	+	+				+	+	bardzo drobne