

(19) C2 (11) 93509 (13) UA

(98) ТОВ "Пахаренко і партнери", Бізнес-центр "Олімпійський", вул. Червоноармійська, 72, м. Київ, 03

(85) 2007-12-19

(74) Шамріна Олена Олексіївна, (UA)

(45) [2011-02-25]

(43) [2008-02-25]

(24) 2011-02-25

(22) 2006-05-03

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а200714348

(46) 2021-07-28

(86) 2006-05-03 PCT/EP2006/004121

(30) 10 2005 023 023.7 2005-05-19 DE

(54) СПОСІБ ПІДГОТОВКИ МЕТАЛЕВИХ ВИРОБІВ ДО ХОЛОДНОГО ФОРМУВАННЯ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ СПОСОБ ПОДГОТОВКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ К ХОЛОДНОМУ ФОРМИРОВАНИЮ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ METHOD FOR PREPARING metallic workpieces for cold forming AND APPLICATIONS thereof

(56) US 6346186 B1, 12.02.2002 2 WO 0015879 A1, 23.03.2000 2 DE 2505836 A1, 04.09.1975 2 EP 0324395 A1, 19.07.1989 2 JP 10046351 A, 17.02.1998 2 JP 62050469 A, 05.03.1987 2 DE 2844100 A1, 19.04.1979 2 EP 0662164 B1, 08.05.1996 2 DE 4111186 A1, 08.10.1992 2 EP 1074640 A1, 07.02.2001 2 WO 9119836 A1, 26.12.1991 2 WO 9856962 A1, 17.12.1998 2

(71) DE ХЕМЕТАЛЛЬ ГМБХ DE ХЕМЕТАЛЛЬ ГМБХ DE CHEMETALL GMBH

(72) DE Ниттель Клаус-Дітер DE Ниттель Клаус-Дитер DE Nittel Klaus-Dieter DE Шнайдер Ральф DE Шнайдер Ральф DE Schneider Ralf DE Ланг Андреас DE Ланг Андреас DE Lang Andreas

(73) DE ХЕМЕТАЛЛЬ ГМБХ DE ХЕМЕТАЛЛЬ ГМБХ DE CHEMETALL GMBH

Изобретение касается способа подготовки металлических изделий к холодному формированию путем контактирования их металлических поверхностей с водным кислым раствором фосфатирования при образовании не менее одного фосфатного слоя и путем дальнейшего нанесения покрытия на покрытые фосфатом поверхности с помощью не менее одной смазки при образовании не менее одного слоя смазки, при котором раствор для фосфатирования в качестве катионов, выбранных из катионов 2 главной группы и 1, 2 и 5-8 подгруппы периодической системы химических элементов, содержит в основном лишь кальций, магний и / или марганец, а также фосфат, при котором раствор для фосфатирования, содержащий щелочноземельный металл, не содержит фторид и комплексный фтор, и при котором фосфатирование осуществляют электролитически. Изобретение относится также к покрытому соответствующим образом металлическому изделию и применению покрытых таким образом изделий.

Винахід стосується способу підготовки металевих виробів до холодного формування шляхом контактування їх металевих поверхонь з водним кислим розчином для фосфатування при утворенні щонайменше одного фосфатного шару та шляхом подальшого нанесення покриття на покриті фосфатом поверхні за допомогою щонайменше однієї змазки при утворенні щонайменше одного шару змазки, при якому розчин для фосфатування як катіони, вибрані із катіонів 2 головної групи та 1, 2 і 5-8 підгрупи періодичної системи хімічних елементів, містить в основному лише кальцій, магній та/або марганець, а також фосфат, при якому розчин для фосфатування, що містить лужноземельний метал, не містить фторид та комплексний фтор, та при якому фосфатування здійснюють електролітично. Винахід стосується також покритого відповідним чином металевого виробу та застосування покритих таким чином виробів.

The invention relates to a method for preparing metallic workpieces for cold forming by contacting the metallic surfaces thereof with an aqueous acid phosphating solution so as to embody at least one phosphate coating and then coating the phosphate-coated surfaces with at least one lubricant in order to embody at least one lubricant layer. According to the inventive method, the phosphating solution essentially contains only calcium, magnesium, or/and manganese as cations that are selected among cations of main group 2 and subgroups 1, 2, and 5 to 8 of the periodic table of chemical elements in addition to phosphate. Furthermore, an alkaline earth metal-containing phosphating solution is free from fluoride and complex fluoride while the phosphating process is carried out electrolytically. The invention further relates to a metallic workpiece that is coated accordingly as well as the use of workpieces coated in said manner.

1. Спосіб підготовки металевих виробів до холодного формування шляхом контактування їх металевих поверхонь з водним кислим розчином для фосфатування при утворенні щонайменше одного фосфатного шару та шляхом подальшого нанесення покриття на покриті фосфатом поверхні за допомогою щонайменше однієї змазки при утворенні щонайменше одного шару змазки, який **відрізняється** тим, що розчин для фосфатування містить катіони, вибрані з групи, що включає кальцій, магній та марганець у формі сполук вказаних катіонів, а також фосфат, причому вміст вказаних сполук у перерахунку на кальцій, магній та марганець становить:

- a) від 5 до 65 г/л Ca або
- b) від 5 до 50 г/л Mg, або
- c) від 5 до 80 г/л Mn,

та фосфатування здійснюють електролітично при густині струму від 5 до 200 А/дм² з утворенням шару фосфату масою від 2 до 40 г/м².

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що розчин для фосфатування додатково містить

- a) до 20 г/л Mg та/або Mn або
- b) до 20 г/л Ca та/або Mn, або
- c) до 20 г/л Ca та/або Mg.

3. Спосіб за будь-яким із пп. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що розчин для фосфатування, що містить Mn, додатково містить фторид та/або комплексний фторид.

4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що металеві вироби поміщають у розчин для фосфатування, під'єднують як катод та обробляють постійним струмом або комбінацією постійного та змінного струму.

5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що металеві вироби перед фосфатуванням протрують, знежирюють, очищують, промивають, механічно видаляють окалину, шліфують, обточують, чистять щітками, опромінюють та/або пропікають.

6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що вміст фосфату, у перерахунку на PO_4^{3-} , у розчині для фосфатування становить від 2 до 500 г/л.

7. Спосіб за будь-яким із пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що розчин для фосфатування додатково містить лужні метали та амоній, у концентраціях від 0,01 до 100 г/л.

8. Спосіб за будь-яким із пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що розчин для фосфатування додатково містить щонайменше одну речовину, вибрану із органічних кислот, фосфонових кислот та їх солей і естерів, у концентраціях від 0,1 до 200 г/л.

9. Спосіб за будь-яким із пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що розчин для фосфатування додатково містить нітрат у концентраціях від 1 до 600 г/л.

10. Спосіб за будь-яким із пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що розчин для фосфатування додатково містить щонайменше один промотор, вибраний зі сполук на основі хлорату, гуанідину, гідроксиламіну, нітриту, нітробензолсульфонату, перборату, пероксиду, надсірчаної кислоти та інших промоторів, що містять нітрогрупи.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що вміст промоторів, за винятком нітрату, у розчині для фосфатування становить від 0,1 до 100 г/л.

12. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що вміст промоторів у випадку сполук на основі гуанідину, таких як, наприклад, нітрогуанідин, становить від 0,1 до 10 г/л у перерахунку на нітрогуанідин.

13. Спосіб за будь-яким із пп. 1-12, який **відрізняється** тим, що у розчин для фосфатування додають відновлювальний агент, який разом з кальцієм, магнієм та/або марганцем не утворює важкорозчинних сполук при значенні рН від 1 до 3, з метою впливання на морфологію фосфатного покриття.

14. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що розчин для фосфатування містить до 40 г/л лужного(них) металу(лів) та/або NH_4^+ ,

від 5 до 180 г/л PO_4^{3-} ,

від 3 до 320 г/л нітрату та/або промотора(рів), а також додатково містить

до 80 г/л комплексоутворювального(них) агента(тів).

15. Спосіб за будь-яким із пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що густина струму при електролітичному фосфатуванні становить від 5 до 40 А/дм².

16. Спосіб за будь-яким із пп. 1-15, який **відрізняється** тим, що при електролітичному фосфатуванні працюють з постійним струмом або комбінацією постійного та змінного струму.
17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що при електролітичному фосфатуванні працюють з комбінацією постійного та змінного струму, причому співвідношення частки постійного струму та частки перемінного струму становить від 20 : 1 до 1 : 10, у перерахунку на частки, виміряні в А/дм².
18. Спосіб за будь-яким із пп. 1-17, який **відрізняється** тим, що на фосфатовані поверхні наносять щонайменше одну змазку або щонайменше одну композицію змазки, яка містить щонайменше одну змазуючу речовину.
19. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що наносять щонайменше одну змазку або щонайменше одну композицію змазок та щонайменше однієї речовини, вибраної із групи мил, масел, органічних полімерів та воску.
20. Спосіб за п. 19, який **відрізняється** тим, що щонайменше одне мило наносять як змазку, яка, в разі потреби, принаймні частково вступає у хімічну реакцію з фосфатом.
21. Спосіб за п. 20, який **відрізняється** тим, що, в разі потреби, принаймні частково хімічно перетворене фосфатне покриття та щонайменше один, в разі потреби, частково хімічно перетворений шар змазки разом утворюють шар, маса якого становить від 2 до 100 г/м².
22. Застосування металевих виробів, покритих щонайменше одним фосфатним покриттям, одержаним за будь-яким із пунктів 1-17, або щонайменше цим фосфатним покриттям та додатково щонайменше одним шаром змазки за будь-яким із пунктів 18-21, для холодного формування або для тертя ковзання.

Винахід стосується способу підготовки металевих виробів до холодного формування шляхом контактування їх металевих поверхонь з водним розчином для фосфатування при утворенні фосфатного шару та шляхом подальшого нанесення покриття на покриті фосфатом поверхні за допомогою щонайменше одного шару змащувального матеріалу. Зокрема винахід стосується нанесення покриття на дроти, прутки та інші наявні у продажу форми, особливо на матеріали із заліза та сталі для холодного формування.

Способи фосфатування десятиліттями використовують для захисту від корозії, підвищення адгезії інших шарів покриття, наприклад, лакового шару, та/або для покращення способу холодного формування. Зазвичай з цією метою використовують водні збагачені цинком розчини для фосфатування. Так, наприклад, у галузі автомобілебудування кузови попередньо обробляють особливо високоякісними цинк-магній-нікелевими фосфатуваннями, які забезпечують високий захист від корозії та сприяють підвищенню адгезії лаку до нанесення лакової системи.

Холодне формування за допомогою в основному двошарових систем з розділювальними шарами, наприклад, на основі фосфату та мила, зокрема може бути використане для холодного формування стрічок, листового металу, стрижнів - здебільшого у формі циліндричних шайб, ізометричних виробів та коротких прутків, дротів, труб, прутків та/або окремих частин складної конструкції. Зокрема цей спосіб використовують для виробів із заліза та сталі, включаючи високолеговану сталь, наприклад, високоякісну сталь, а також у певному обсязі і для виробів із алюмінію, алюмінієвих сплавів, магнієвих сплавів, титану, титанових сплавів, цинку та цинкових сплавів. Ці способи загалом є придатними і для інших металевих виробів.

Холодне формування загалом може представляти собою а) волочіння, таке як, наприклад, волочіння дротів або волочіння труб, б) холодну обробку нелистового матеріалу під тиском, наприклад, холодне пресування, холодне висадження або витягнення із стоншенням або с) глибоке витягнення.

Волочіння дротів здійснюють у випадку дротів, профілів та/або стрижнів, зокрема із заліза або сталі, в окремих випадках із збагачених алюмінієм або титаном матеріалів. При здійсненні волочіння дротів дроти з низьким вмістом вуглецю, такі як, наприклад, одержані холодним висадженням дроти, або дроти з високим вмістом вуглецю, такі як, наприклад, пружинні дроти, обробляють до одержання дротів значно меншого діаметру та відповідно більшої довжини.

У випадку волочіння труб триби витягують у довжину, зменшуючи при цьому їх діаметр та товщину стінок.

У випадку холодного пресування суцільні вироби пресують до одержання суцільних виробів із зміненою геометрією, причому довжина, товщина стінок або відповідно діаметр металевих компонентів, що підлягають формуванню, значно змінюються. При цьому стрижні можна піддавати формуванню до одержання порожнистих виробів, в яких, в разі потреби, при здійсненні подальшого витягнення із стоншенням довжина збільшується, а діаметр зменшується. В результаті холодного пресування одержують зокрема дрібні деталі для коробок передач, керма, двигунів та насосів.

У випадку холодного висадження дроти, профілі або прутки після розділення до відповідної довжини та шляхом висадження значним чином або повністю перетворюють у придатну до використання форму. При цьому їх формують зокрема до одержання гайок, клепок або гвинтів.

У випадку витягнення із стоншенням продовгуваті порожнисті вироби часто витягують приблизно в 4 рази та відповідно зменшують їх поперечний переріз або діаметр і товщину стінок. Відповідні порожнисті вироби можуть бути використані як банки, гільзи або труби.

У випадку глибокого витягнення товщина стінок металевих формованих компонентів залишається незмінною або в основному незмінною. При здійсненні глибокого витягнення стрічки ріжуть, а частини листового металу або весь листовий метал формують, наприклад, до одержання горщиків, масляних ванн або умивальників.

Зазвичай вміст вуглецю у одержаному холодним висадженням дроті становить від 0,05 до 0,45 ваг. %, його передусім використовують для одержання гайок, клепок або гвинтів. Дріт, як правило, попередньо витягують та пропікають. Потім наносять покриття на основі фосфату цинку, солі змащувального матеріалу або гідроксиду кальцію, а також після цього наносять шар на основі металевих мила. Після цього покритий таким чином дріт витягують у калібрувальному стані, ріжуть та піддають холодному висадженню. Нанесення покриття здійснюють зазвичай шляхом занурення або пропускання електроду. Після висадження у одержуваних гвинтах шляхом вирізання або вальцювання можна нарізати різьбу.

Солі змащувальних матеріалів, гідроксид кальцію або фосфати зокрема на основі фосфату цинку, як перший шар можуть бути нанесені на поверхню металевих виробів що підлягають формуванню. Однак такі покриття вже при незначному збільшенні вимог до них потребують додаткового нанесення змащувального шару, щоб покриті таким чином вироби можна було використовувати у процесі холодного формування.

Солями змащувальних матеріалів є солі на основі боратів, карбонатів та/або сульфатів, що містять зокрема щонайменше одну сполуку, вибрану із групи боратів лужних або лужноземельних металів, карбонатів лужних металів або карбонатів кальцію, сульфатів лужних металів та добавок, таких як, наприклад, на основі мила та/або загусників. Передусім сполуки на основі бору забезпечують певні змащувальні властивості.

Однак солі змащувальних матеріалів або гідроксид кальцію не задовольняють високі технічні вимоги до покритих одержаних холодним висадженням дротів. У такому випадку доцільним є нанесення фосфату цинку. Цинк-фосфатування передбачає обов'язкове очищення одержаних при цьому відпрацьованих вод, зокрема шляхом осадження, наприклад, у вигляді гідроксиду цинку, та утилізації шламу, що забезпечує дотримання низьких встановлених законом граничних значень вмісту цинку у відпрацьованій воді. При цьому несуттєво, як відбувається нанесення покриття із фосфату цинку: без накладення струму хімічною реакцією або електролітично за допомогою струму. Якщо покриття із фосфату цинку наносять на одержаний холодним висадженням дріт електролітично, це може відбуватися лише в потоці. Обробку без накладення струму здійснюють переважно шляхом занурення або в потоці. Однак електролітичне фосфатування до цього часу не має майже ніякого промислового значення.

Особлива властивість покриття із фосфату цинку полягає у тому, що фосфат цинку при контакті з

гарячими водними розчинами, що містять стеарат натрію, принаймні частково перетворюється на стеарат цинку та розчинний у воді фосфат натрію, який часто принаймні частково вимивається. Такий шар стеарату цинку міцно зростається з покриттям із фосфату цинку та представляє собою особливо вигідну змазку, яка сприяє волочинню дротів та холодному висадженню. Дуже часто при цьому із двох шарів утворюється одна в основному тришарова система, яка характеризується набагато більш плавними переходами від одного шару до іншого, причому на збагачений фосфатом цинку шар спочатку наносять шар, що містить переважно стеарат цинку, а потім шар, що містить переважно стеарат натрію. Товщину двох верхніх шарів можна варіювати у широкому діапазоні. Співвідношення їх товщини становить часто від 9:1 до 1:9

Дріт із середнім та високим вмістом вуглецю, в якому вміст вуглецю зазвичай становить від 0,5 до 1,0 ваг. %, після витягнення на так званих волочильних станах, як правило, пропікають та охолоджують у свинцевій ванні (так зване патентування). Залишки свинцю можуть бути видалені у протруювальній ванні. Моток дротів розділяють на окремі дроти. Ці дроти після патентування зазвичай покривають фосфатом цинку. Процес здійснюють у потоці.

Цинк-фосфатування такого дроту можна здійснювати без накладення струму або електролітично. Як і будь-яке цинк-фосфатування, це вимагає обов'язкового очищення відпрацьованої води. Неодноразово фахівці намагалися замінити процес нанесення покриття цинк-фосфатуванням нанесенням покриття так званими солями змащувальних матеріалів. Солі змащувальних матеріалів представляють собою борати, карбонати та/або сульфати, зокрема зонайменше однієї сполуки, вибраної із боратів лужних або лужноземельних металів, карбонатів лужних металів або карбонатів кальцію, сульфатів лужних металів та добавок, таких як, наприклад, на основі мила або загусників. У або за допомогою таких водних розчинів можуть бути нанесені покриття, наприклад, шляхом занурення, причому ці покриття після цього можуть бути висушені або вони самі сохнуть температури гарячих виробів. Через обмежену швидкість витягнення при волочинні дротів суміші, що не містять фосфату, за винятком лише деяких зразків, є обмежено придатними.

Через токсикологічні та екологічні ризики, пов'язані зокрема зі способами з використанням хромату, а також зі способами з використанням нікелю вже протягом багатьох років фахівці намагаються альтернативні способи. Незважаючи на це, постійно виявлялося, що способи, які повністю не використовуються хромат або повністю не використовуються нікель, при багатьох застосуваннях не досягають 100% бажаного спектру ефективності або досягають його не з бажаною надійністю. Тому фахівці намагалися мінімізувати вміст хромату або відповідно нікелю та скрізь, де це можливо, замінити Cr^{6+} на Cr^{3+} . Однак незважаючи на багаторічні дослідження та спроби удосконалення процесу, фахівцям так і не вдалося у випадку виробів із поліметалевих сумішей, наприклад, кузовів, у випадку яких в Європі зазвичай в одній ванні попередньо обробляють металеві поверхні сталі, оцинкованої сталі та алюмінію або алюмінієвих сплавів, без значного погіршення якості фосфатувати без використання нікелю. Однак оскільки зараз вміст нікелю, навіть якщо вони є порівняно незначними, вважаються токсикологічно та екологічно більш шкідливими та небезпечними, ніж раніше, постає питання, чи можна за допомогою інших хімічних способів забезпечити належний захист від корозії.

Однак вміст самого цинку на сьогодні теж не вважається вигідним, оскільки цинк-вмісні відпрацьовані води та шлами у майбутньому необхідно буде очищувати та утилізувати з великими витратами.

Тому постала задача розробити спосіб фосфатування, який би, за можливістю, можна було здійснювати без використання важких металів або з використанням в основному лише порівняно екологічно чистих катіонів металів. Цей спосіб повинен бути якомога більш простим та економічним.

Крім того виникла задача розробити спосіб нанесення покриття неорганічними солями, зокрема для продуктів, одержаних в результаті волочинні дротів та холодної обробки нелистового матеріалу тиском, який би характеризувався такими ознаками:

- шар із водного розчину або суспензії,
- вміст якомога меншої кількості катіонів, які вимагають очищення відпрацьованих вод та спричиняють високі затрати при обробці або утилізації у порівнянні з цинк-фосфатуванням,
- покращення розділювальної здатності системи шарів при холодному формуванні у порівнянні з відомими до цього часу солями змащувальних матеріалів, що містять борат, карбонат та/або сульфат з метою надійного розділення інструменту та виробу в процесі холодного формування,
- здатність нанесеного фосфатного шару при контакті з гарячим водним розчином стеарату натрію принаймні частково перетворюватися на відповідне металеве мило із вигідними змащувальними властивостями, причому це перетворення повинно відбуватися аналогічно реакції фосфат цинку + стеарат натрію = стеарат цинку + фосфат натрію, а також
- властивості покриття та характеристики системи шарів при здійсненні холодного формування, зіставні з такими ж властивостями у випадку покриття фосфатом цинку.

При проведенні досліджень з'ясували, що фосфати лужноземельних металів та марганцю проявляють цікаві змащувальні та розділювальні властивості. Зокрема при цьому виявилось, що такі властивості проявляють особливо нейтральні та кислі фосфати лужноземельних металів та марганцю. Крім того з'ясували, що ці фосфати або їх суміші з гарячими водними розчинами стеарату натрію та/або калію можуть бути перетворені на відповідні стеарати, що проявляють дуже вигідні змащувальні властивості.

Наявні у продажу фосфати кальцію, магнію та марганцю представляють собою відносно крупнокристалічні нерозчинні у воді солі. З'ясували, що при нанесенні водних суспензій, одержаних з використанням таких наявних у продажу фосфатів, після висихання утворюються справжні шорсткуваті шари. Коефіцієнт тертя таких шорсткуватих шарів значно перевищує коефіцієнт тертя покриттів із фосфату цинку, тому їх не використовують у холодному формуванні. Адгезійна міцність таких фосфатних шарів є обмеженою, а грубі частини кристалів зовсім не перетворюються на відповідний стеарат металу або перетворюються лише незначним чином. Однак виявили, що в результаті тонкого та/або особливо тонкого подрібнення можна дуже позитивно змінити властивості цих фосфатів: якщо такі фосфатні порошки подрібнити до розміру частинок <30мкм, що здебільшого відповідає середньому розміру частинок <10мкм, то коефіцієнт тертя фосфатованих ними виробів зменшується приблизно до значення, виміряного у випадку типового покриття фосфатом цинку. При цьому адгезійна міцність висушених дрібнозернистих

фосфатних покриттів та їх здатність до перетворення на відповідні шари стеарату металу значно покращуються.

Більш сильне подрібнення фосфатного порошку через капітальні витрати та витрати на обробку для відповідної подрібнювальної установки, включаючи відсмоктування, є недоцільним. Крім того виявили, що застосування таких дрібних порошоків може бути небезпечним з точки зору промислової гігієни. Тому фахівці шукали нові шляхи нанесення фосфату на металеві поверхні у вигляді якомога більш тонко подрібненого шару.

Нещодавно з'ясували, що, незважаючи на попередні побоювання, тонкодисперсний фосфат кальцію, магнію та марганцю може бути електролітично особливо добре осаджений із кислих водних розчинів, так що ці фосфати в результаті взаємодії з стеарат-вмісними розчинами на основі лужного(них) металу(лів), наприклад, натрію та/або калію, можуть бути перетворені на відповідні стеарати лужноземельних металів або марганцю.

Задача даного винаходу вирішується за допомогою способу підготовки металевих виробів до холодного формування шляхом контактування їх металевих поверхонь з водним кислим фосфатним розчином, в результаті чого утворюється щонайменше один фосфатний шар та шляхом подальшого нанесення покриття на покриті фосфатом поверхні за допомогою щонайменше одного змащувального матеріалу з утворенням щонайменше одного шару змащувального матеріалу, згідно з яким розчин для фосфатування як катіони, вибрані із катіонів 2 головної групи та 1, 2 та 5-8 підгрупи періодичної системи хімічних елементів, містить в основному лише кальцій, магній та/або марганець, а також фосфат, причому розчин для фосфатування, що включає лужноземельний метал, не містить фторид та комплексний фторид та причому фосфатування відбувається електролітично.

Задача вирішується також за допомогою металевого виробу та його застосування за пунктом 27 або 28.

Часто металеві вироби перед фосфатуванням протрують, знежирюють, очищують, промивають, механічно видаляють окалину, наприклад, згинанням, шліфують, обточують, чистять щітками, опромінюють та/або пропікають.

Розчин для фосфатування зазвичай представляє собою водний розчин. Він може згідно з окремими формами виконання бути представлений у вигляді суспензії, наприклад, коли він містить продукт осадження та/або дрібнозернисту добавку.

Концентрат, який також представляє собою розчин для фосфатування та за допомогою якого може бути приготований розчин для фосфатування електроліту, у багатьох випадках в 1,2-15 разів, часто в 2-8 разів або більше збагачений відповідними сполуками на відміну від відповідного складу електроліту. Електроліт може бути одержаний із концентрату шляхом розведення водою та, в разі потреби, також шляхом додавання щонайменше однієї іншої добавки, такої як, наприклад, NaOH та/або хлорат, які переважно індивідуально спочатку додають у електроліт для доведення до розчину для фосфатування.

Поняття „в основному лише" у випадку вмісту катіонів стосується вмісту інших катіонів, відмінних від кальцію, магнію та марганцю, які не сильно впливають на подальшу обробку та переробку, однак це може залежати від індивідуальних умов. Такий сумарний вміст всіх інших катіонів повинен зазвичай становити менше 0,5 г/л, переважно менше 0,3г/л або навіть менше 0,1г/л. Так, наприклад, вже незначні вмісти цинку можуть бути небажаними, якщо в той же час матеріал характеризується певним вмістом хлориду, наприклад, понад 100м.ч. хлориду, оскільки це в певних умовах може призвести до одержання низького вмісту елементарного цинку у покритті, який не вступає у взаємодію з натрієвим милом та при холодному формуванні може призвести до роз'їдання покритого субстрату, що підлягає формуванню, з матрицею і порушення виробничого процесу, який можна відновити лише із застосуванням високих затрат. Нікель може бути легко виділений із деяких сплавів заліза, зокрема із високоякісної сталі. Вмісти хрому, нікелю, цинку та інших важких металів у промисловій практиці можуть передусім бути одержані із домішок матеріалів, поверхонь субстрату та використовуваних хімічних добавок, із резервуарів та труб шляхом протруювання, вилучення із попередніх стадій процесу та при відведенні повторно використовуваних розчинів.

Розчини для фосфатування згідно з винаходом для електролітичного осадження фосфату кальцію, магнію та/або марганцю переважно можуть мати такий склад.

Такий розчин для фосфатування містить переважно іони кальцію, магнію та/або марганцю, фосфорну кислоту та, в разі потреби, також щонайменше одну іншу неорганічно та/або органічну кислоту, таку як, наприклад, азотна, оцтова та/або лимонна кислота. Загалом катіон може бути введений разом з будь-якою кислотою, що утворює розчинну у воді сіль, та/або з будь-яким комплексоутворювальним агентом. Поряд із зазначеними неорганічними кислотами може бути використана також зокрема щонайменше одна органічна моно- ди- та/або трикарбонова кислота, щонайменше одна фосфонова кислота та/або щонайменше одна з їх солей та естерів. Переважно ця кислота (ці кислоти) разом з іонами кальцію, марганцю та/або магнію утворює(ють) щонайменше одну розчинну у воді сполуку. При додавання, наприклад, щонайменше однієї придатної карбонової кислоти кількість азотної кислоти може бути зменшена до 0, оскільки вміст кальцію, магнію та/або марганцю в результаті цього може бути комплексно зв'язаний та розчинений у воді.

Переважно розчин для фосфатування містить від 1 до 200г/л сполук кальцію, магнію та/або марганцю, включаючи їх іони, які позначені як кальцій, магній та марганець, що зокрема можуть існувати у вигляді іонів, особливо переважно від 2 до 150г/л, найбільш переважно від 4 до 100г/л, зокрема від 6 до 70г/л, передусім від 10 до 40г/л. У багатьох формах виконання розчин для фосфатування містить фосфат, а також а) від 5 до 65г/л Ca та від 0 до 20г/л Mg та/або Mn, або б) від 5 до 50г/л Mg та від 0 до 20г/л Ca та/або Mn, або в) від 5 до 80г/л Mn та від 0 до 20г/л Ca та/або Mg. Вміст першого катіону у випадку а), б) або в) може зокрема становити від 12 до 40г/л. Вміст другого та третього катіону у випадку а), б) або в) може зокрема становити від 1 до 12г/л для другого катіону та від 0 або 0,1 до 8г/л для третього катіону. Якщо вміст кальцію, магнію та марганцю є надто низьким, може бути одержане дуже незначне фосфатне покриття або зовсім ніякого. Якщо вміст кальцію, магнію та марганцю є надто високим, якість фосфатного покриття може бути погіршена. Це може призвести зокрема до осадження в електроліті.

Додатково розчин для фосфатування може містити також інші лужноземельні метали, такі як, наприклад, стронцій та/або барій, зокрема іони лужних металів, таких як, наприклад, натрій, калій та/або амоній, передусім з метою регулювання значення S, для збільшення значення pH та покращення

холодостійкості. Переважно вміст лужних металів, включаючи амоній, у розчині для фосфатування, зокрема у формі іонів, передусім вибраних із групи, що включає натрій, калій та амоній, становить від 0,01 до 100г/л, особливо переважно від 0,05 до 75г/л, найбільш переважно від 0,08 до 50г/л, зокрема від 0,1 до 30г/л, передусім від 0,2 до 20г/л, які позначені як відповідний лужний метал або як амоній. Вміст цих сполук та іонів у багатьох формах виконання залежить від того, чи додають у розчин для фосфатування щонайменше один промотор та/або щонайменше одну речовину, яка впливає на значення pH, та у яких кількостях, або від того, як вміст у воді або у воді повторного використання разом із вмістом таких домішок/іонів вводять повторно в електроліт.

Відомі у випадку цинк-фосфатування добавки або домішки, такі як наприклад, нікель, кобальт та/або мідь, у відповідних низьких кількостях не заважають здійсненню процесу нанесення покриття, однак через вимоги до охорони навколишньої середовища, наприклад, необхідне очищення стічних вод, їх вміст переважно мінімізують або повністю уникають їх утворення.

Переважає вміст фосфату, позначеного як PO_4 , зокрема як іони фосфату, у розчині для фосфатування становить від 2 до 500г/л, особливо переважно від 4 до 320г/л, найбільш переважно від 8 до 200г/л, зокрема від 12 до 120г/л, передусім від 20 до 80г/л. Якщо вміст фосфату є надто низьким, в результаті може бути утворене досить незначне фосфатне покриття або зовсім ніякого. Якщо вміст фосфату є надто високим, якість фосфатного покриття може бути погіршена. За певних умов та у випадку надто високого вмісту фосфату фосфатне покриття може бути пористим, що призводить до осадження в електроліті. Переважає вміст фосфату у порівнянні із вмістом катіонів є трохи вищим за стехіометричний.

Переважає вміст нітрату у розчині для фосфатування становить 0 або близько 0г/л або від 1 до 600г/л, зокрема у вигляді іонів нітрату, особливо переважно від 4 до 450г/л, найбільш переважно від 8 до 300г/л, зокрема від 16 до 200г/л, передусім від 30 до 120г/л. Якщо розчин для фосфатування не містить або містить лише незначну кількість нітрату, це є вигідним для відпрацьованої води. Низький або середній вміст нітрату може прискорювати електролітичне фосфатування і тому є вигідним. Надто низький або надто високий вміст нітрату у розчині для фосфатування суттєво не впливає на електролітичне фосфатування та якість фосфатного покриття.

Переважає вміст щонайменше однієї сполуки, вибраної із органічних кислот, їх солей та естерів - зокрема вибраної із моно-, ди- та трикарбонових кислот, а також їх солей та естерів, наприклад, на основі лимонної, глюконової та/або молочної кислоти - та фосфонових кислот, їх солей та естерів, зокрема вибраної із органічних фосфонових та дифосфонових кислот, їх солей та естерів, включаючи їх аніони, у розчині для фосфатування становить 0, близько 0 або від 0,1 до 200г/л, особливо переважно від 1 до 150г/л, найбільш переважно від 3 до 100г/л, зокрема від 6 до 70г/л, передусім від 10 до 40г/л. Вони зокрема проявляють активність комплексоутворювальних агентів. Здебільшого комплексоутворювальні агенти не проявляють ніякої активності, якщо всі катіони уже розчинені у воді. Вони є необхідними, коли вміст катіонів у випадку певної композиції інакшим чином не може бути перетворений на розчинну у воді форму. Надто низький або надто високий вміст комплексоутворювального агента у розчині для фосфатування суттєво не впливає на фосфатування та якість фосфатного покриття.

Переважає загальний вміст катіонів додають у формі нітрату(тів) та/або інших розчинних у воді солей, так що додавання комплексоутворювального(них) агента(тів) є необов'язковим.

Переважає розчин для фосфатування як промотор містить щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук на основі хлорату, гуанідину, гідроксиламіну, нітрату, нітробензолсульфонату, перборату, пероксиду, надсірчаної кислоти та інших промоторів, що містять нітрогрупи. Переважає вміст промоторів у розчині для фосфатування, окрім нітрату, наприклад, на основі нітробензолсульфонату (наприклад, SNBS = натрій-нітробензолсульфонат), хлорату, гідроксиламіну, нітрату, гуанідину, як, наприклад, нітрогуанідин, перборату, пероксиду, надсірчаної кислоти та інших промоторів, що містять азот, становить 0, близько 0 або від 0,1 до 100г/л як сполук та/або іонів, позначених як відповідний аніон. Особливо переважно вміст промоторів у розчині для фосфатування, окрім нітрату, становить від 0,01 до 150г/л, найбільш переважно від 0,1 до 100г/л, зокрема від 0,3 до 70г/л, передусім від 0,5 до 35г/л. При здійсненні випробувань з'ясували, що додавання щонайменше одного промотора у багатьох формах виконання є корисним та вигідним, зокрема додавання щонайменше одного азот-вмісного промотора. Попередньо очікували, що промотори в основному лише підвищують швидкість утворення шару та при цьому проявляють меншу активність, ніж у випадку звичайного фосфатування без накладення струму. Однак з'ясували, що вплив промоторів, включаючи нітрат, на процес фосфатування у випадку електролітичного фосфатування дуже часто є не меншим, ніж у випадку звичайного фосфатування без накладення струму, та що різні промотори суттєво відрізняються один від одного за своїм впливом зокрема на властивості шару.

Переважає вміст хлорату у розчині для фосфатування становить 0, близько 0 або від 1 до 100г/л ClO_3^- -іонів, особливо переважно від 2 до 80г/л, найбільш переважно від 3 до 60 г/л, передусім від 5 до 35г/л. Хлорат на відміну від інших промоторів може проявляти особливо сильну прискорювальну дію та значно сприяти утворенню дрібнозернистих фосфатних покриттів.

Переважає вміст сполук на основі гуанідину, таких як, наприклад, нітрогуанідин, у розчині для фосфатування становить 0, близько 0 або від 0,1 до 10г/л, позначених як нітрогуанідин, особливо переважно від 0,2 до 8г/л, найбільш переважно від 0,3 до 6г/л, передусім від 0,5 до 3г/л. Сполука на основі гуанідину, така як нітрогуанідин, у порівнянні з іншими промоторами та нітратом у перерахунку на її вміст може проявляти сильну прискорювальну дію, однак при цьому вона не віддає кисень та часто сприяє утворенню дрібнозернистих та особливо адгезійно міцних фосфатних покриттів.

Переважає вміст нітробензолсульфонату у розчині для фосфатування становить 0, близько 0 або від 0,1 до 10г/л, позначеного як відповідний аніон, особливо переважно від 0,2 до 8г/л, найбільш переважно від 0,3 до 6г/л, передусім від 0,5 до 3г/л. Нітробензолсульфонат у порівнянні з іншими промоторами у перерахунку на його вміст може проявляти сильну прискорювальну дію та сприяти утворенню дрібнозернистих та адгезійно міцних фосфатних покриттів.

Переважає вміст борату у розчині для фосфатування становить 0, близько 0 або від 0,1 до 70г/л BO_3^- -іонів, особливо переважно від 0,5 до 50г/л, найбільш переважно від 1 до 40г/л, передусім від 2 до 20г/л.

Борат порівняно з іншими промоторами може проявляти сильну прискорювальну дію та сприяти утворенню дрібнозернистих фосфатних покриттів.

У деяких формах виконання розчин для фосфатування переважно не містить або в основному не містить борат або поряд із порівняно низьким вмістом борату характеризується порівняно високим вмістом фосфату.

Вміст фториду та комплексного фториду у розчині для фосфатування, що містить лужноземельний метал, становить переважно 0 або близько 0, оскільки вміст таких речовин часто спричиняє осадження. Вміст фториду та/або комплексного фториду у розчині для фосфатування, що не містить лужноземельний метал, становить переважно від 0,01 до 5г/л, причому такий вміст може спричинити протруювання.

Переважно розчин для фосфатування містить такі кількості компонентів:

від 4 до 100г/л Ca, Mg та/або Mn,
від 0 до 40г/л лужного(них) металу(лів) та/або NH_4 ,
від 5 до 180г/л PO_4 ,
від 3 до 320г/л нітрату та/або промотора(рів), а також
від 0 до 80г/л комплексоутворювального(них) агенту(тів).

Особливо переважно розчин для фосфатування містить такі кількості компонентів:

від 5 до 60г/л Ca, Mg та/або Mn,
від 0 до 25г/л лужного(них) металу(лів) та/або NH_4 ,
від 8 до 100г/л PO_4 ,
від 5 до 240г/л нітрату та/або промотора(рів), а також
від 0 до 50г/л комплексоутворювального(них) агенту(тів)

Найбільш переважно розчин для фосфатування містить такі кількості компонентів:

від 8 до 50г/л Ca, Mg та/або Mn,
від 0 до 20г/л лужного(них) металу(лів) та/або NH_4 ,
від 12 до 80 г/л PO_4 ,
від 12 до 210 г/л нітрату та/або промотора(рів), а також
від 0 до 40г/л комплексоутворювального(них) агенту(тів).

Зокрема розчин для фосфатування містить такі кількості компонентів:

від 10 до 40г/л Ca, Mg та/або Mn,
від 0 до 15г/л лужного(них) металу(лів) та/або NH_4 ,
від 16 до 65г/л PO_4 ,
від 18 до 180г/л нітрату та/або промотора(рів), а також
від 0 до 32г/л комплексоутворювального(них) агенту(тів).

Значення pH розчину для фосфатування становить переважно від 1 до 6, особливо переважно від 1,2 до 4, часто від 1,5 до 3. Для встановлення значення pH можна додавати в основному будь-яку придатну сполуку, зокрема придатними, з одного боку, є, наприклад, карбонат, луг, такий як NaOH або NH_4OH а, з іншого боку, наприклад, фосфорна та/або азотна кислота. Якщо значення pH є надто низьким, швидкість осадження при фосфатуванні значно зменшується та в деяких випадках не осаджується ніякого фосфату. Якщо значення pH є надто високим, може утворюватися пористе фосфатне покриття що може призвести до осадження фосфату в електроліті. Пористі фосфатні покриття є не лише неповністю нанесеними, дуже часто вони також схильні до стирання і тому через недостатню адгезійну міцність (= недостатня зносостійкість) є непридатними для використання.

Показник загального вмісту кислоти GS (TA) у розчині для фосфатування становить переважно від 20 до 200, особливо переважно від 30 до 120, зокрема від 70 до 100. Показник загального вмісту кислоти Фішера GSF (TAF) становить переважно від 6 до 100, особливо переважно від 7 до 70 або від 8 до 60, зокрема від 35 до 55. Показник вмісту вільної кислоти FS (FA) становить переважно від 1 до 50, особливо переважно від 2 до 40, загалом від 4 до 20. Відношення вмісту вільної кислоти до загального вмісту кислоти Фішера, тобто коефіцієнт вмісту вільної та зв'язаної фосфорної кислоти, визначений як P_2O_5 , так званий показник S, становить переважно від 0,15 до 0,6, особливо переважно від 0,2 до 0,4.

Для встановлення показника S у розчин для фосфатування можна, наприклад, додавати щонайменше одну основну речовину, таку як, наприклад, NaOH, KOH, амін або аміак, зокрема у формі водного розчину.

При цьому загальний вміст кислоти визначають таким чином: 10мл розчину для фосфатування після розведення водою до приблизно 50мл титрують з використанням фенолфталеїну як індикатора до зміни кольору від безбарвного до червоного. Кількість використаних для цього мл 0,1 N розчину їдкого натру і є показником загального вмісту кислоти. Іншими придатними для титрування індикаторами є тимолфталеїн та орто-крезолфталеїн.

Відповідним чином визначають також вміст вільної кислоти у розчині для фосфатування, причому як індикатор використовують диметилжовтий та титрують до зміни кольору від рожевого до жовтого.

Показник S визначають як відношення вмісту вільної P_2O_5 до загального вмісту P_2O_5 , він може бути підрахований як відношення кількості вільної кислоти до загальної кількості кислоти Фішера. Загальну кількість кислоти Фішера визначають таким чином: використовують титрований зразок вільної кислоти, в який додають 25мл 30%-ного розчину оксалату калію та приблизно 15 крапель фенолфталеїну, причому титратор виставляють на 0, віднімаючи при цьому кількість вільної кислоти, та титрують до зміни кольору від жовтого до червоного. Кількість використаних для цього мл 0,1 N розчину їдкого натру і є показником загального вмісту кислоти Фішера.

Температура використання розчину для фосфатування відповідає переважно приблизно кімнатній температурі, зокрема вона становить від 10 до 95°C. Особливо переважно температура становить від 15 до 40°C. Якщо температура при здійсненні фосфатування є надто високою, дуже часто це може призводити до одержання нерівномірних та неповністю нанесених фосфатних покриттів. Якщо температура при здійсненні фосфатування є надто низькою, то при температурі, вищій за температуру замерзання, зазвичай не виникає ніяких проблем.

Час обробки, зокрема час, протягом якого здійснюють електролітичне фосфатування, становить - у випадку проточного способу, в разі потреби, для відповідної ділянки довгого продукту - переважно від 0,1

до 200 секунд або від 1 до 180 секунд, особливо переважно від 0,2 до 20 або від 3 до 10 секунд, зокрема для дротів, або відповідно від 5 до 100 секунд, зокрема для більш крупних у порівнянні з дротом виробів, таких як стрижні та/або прутки. Для крупних виробів, зокрема для довгих або безкінечних, придатним є контактування через так звану "дошку факіра", на якій виріб може спиратися на окремі точки та при цьому може бути встановлений електричний контакт.

Сила струму залежить від розміру металевої(вих) поверхні(хонь), на яку(які) необхідно нанести покриття, та становить загалом від 50 до 5000 А, від 80 до 3000 А або від 100 до 1000 А для кожного окремого дроту в проточній установці, а також часто від 1 до 100 А для кожного окремого стрижня або прутка, тобто здебільшого від 1 до 1000 А на компонент.

Напруга утворюється автоматично із прикладеної сили струму або густини струму. Густина струму становить - незалежно від частин постійного струму та/або змінного струму - переважно від 0,5 до 1000, від 1 до 700А/дм² або від 1 до 400А/дм², особливо переважно від 1 до 280А/дм², від 1 до 200А/дм², від 1 до 140А/дм², від 1 до 80А/дм² або від 1 до 40А/дм², найбільш переважно від 5 до 260А/дм² або від 5 до 25 А/дм². Напруга часто становить - зокрема незалежно від розміру установки та виду контактування - від 0,1 до 50 вольт, зокрема від 1 до 20 вольт.

При цьому як струм для електролітичного фосфатування може бути використаний постійний або змінний струм або комбінація постійного та змінного струму. Переважно при здійсненні електролітичного фосфатування працюють із постійним струмом або комбінацією постійного та змінного струму. Постійний струм може мати амплітуду переважно від 2 до 25А/дм², особливо переважно від 1 до 10А/дм², зокрема від 5 до 30 А/дм². Змінний струм може мати частоту переважно від 0,1 до 100Гц, особливо переважно від 0,5 до 10Гц. Амплітуда змінного струму може становити переважно від 0,5 до 30А/дм², особливо переважно від 1 до 20А/дм², найбільш переважно від 1,5 до 15А/дм², зокрема від 2 до 8А/дм².

При комбінуванні постійного та змінного струму можуть бути комбіновані згадані вище електричні умови/ При комбінуванні постійного та змінного струму співвідношення частки постійного струму та частки змінного струму, як і згадані вище електричні умови, можна варіювати у широкому діапазоні. Переважно співвідношення частки постійного струму та частки змінного струму тримають у діапазоні від 20:1 до 1:10, особливо переважно від 12:1 до 1:4, найбільш переважно від 8:1 до 1:2, передусім від 6:1 до 1:1, у перерахунку на частки, виміряні в А/дм².

При цьому субстрат, на який необхідно нанести покриття, підключають як катод. Однак якщо даний субстрат підключити як анод, то за певних умов виникає лише ефект пропускання, а не утворюється покриття, яке можна добре розпізнати.

Струмопровідний затискач металевого субстрату, такого як, наприклад, дріт, на який необхідно нанести покриття, під'єднують на рівні, значно вищому рівня електроліту, цей затискач може складатися із будь-яких металевих електропровідних матеріалів, переважно із заліза або міді. Він виконує роль катоду та підключає субстрат як катод. Струм між катодом та анодом протікає через розчин для фосфатування, який добре проводить електричний струм.

Струмопровідний анод, який здебільшого або повністю поміщають у розчин для фосфатування, складається переважно із металевого електропровідного матеріалу, який - якщо він розчиняється у розчині для фосфатування та, в разі потреби, насичується, за певних умов також у формі осаду - не впливає на розчин для фосфатування та на електролітичне фосфатування. Тому можливими є також матеріали із заліза, які повільно розчиняються в електроліті та утворюють збагачений фосфатом заліза осад. Анод складається переважно із матеріалу, який не розчиняється або лише незначним чином розчиняється у розчині електроліту, такого як, наприклад, на основі титану, який зокрема через електропровідність та іноді недостатню розчинність у розчині електроліту додатково можна покривати благородним металом 8 підгрупи періодичної системи хімічних елементів.

Якщо металевий виріб, на який необхідно нанести покриття, під'єднаний через катод та на нього нанесене електролітичне покриття, то у кислому розчині для фосфатування - на відміну від способу без накладення струму - не спостерігається ніякого або майже ніякого ефекту пропускання. При застосуванні залізних анодів спостерігається насичення електроліту залізом. Таке насичення за певних умов може становити до 10г/л Fe²⁺. Такі кількості Fe²⁺ не заважають нанесенню покриття. Більші кількості Fe²⁺ можуть бути осажені шляхом додавання щонайменше одного окислювача, такого як, наприклад, пероксид водню, хлорат натрію та/або атмосферний кисень. При застосуванні, наприклад, покритих платиною титанових анодів насичення електроліту залізом не спостерігається. Використання придатного окислювача є переважним, це дозволяє зменшити час обробки, оскільки водень, що утворюється при здійсненні електрохімічної реакції, відразу ж окислюється до іонів H⁺ і таким чином газоподібний водень, що часто знаходиться на поверхні у вигляді бульбашок, вже більше не може блокувати процес нанесення покриття на поверхню.

Одержані згідно з винаходом фосфатні покриття при дослідженні їх під растровим електронним мікроскопом часто - на відміну від хімічно порівнюваних одержаних без накладення струму фосфатних покриттів - мають нетипову форму кристалів, з одного боку, вони утворюють подібні до частинок структури, які часто подібно до коротких відрізків шлангу посередині є відкритими та виглядають так, ніби вони були утворені навколо дрібної бульбашки водню. Середній розмір частинок цих структур становить загалом від 1 до 8мкм. При цьому шляхом додавання певного промотора, такого як, наприклад, нітрогуанідин, вдається зменшувати бульбашки водню, а шляхом додавання відновлювального агенту, такого як, наприклад, на основі неорганічної або органічної кислоти, повністю уникати утворення їх солей та/або естерів, так що фосфатні покриття не виглядають надто зернистими. З іншого боку, навколо подібно до частинок структури можна помітити фосфатні плівки, які виглядають як частково розірвані. Особливо переважно з метою впливу на морфологію фосфатного покриття, зокрема для її вирівнювання, у розчин для фосфатування додають відновлювальний агент, переважно від 0,1 до 15г/л, який разом з кальцієм, магнієм та/або марганцем не утворює важкорозчинних сполук у діапазоні значень рН від 1 до 3. У випадку недостатньо однорідних фосфатних покриттів, які є неповністю нанесеними, на різних ділянках зразка спостерігаються частково значні відмінності в утворенні фосфатного покриття. Тому всі фосфатні покриття згідно з винаходом значно відрізняються від тих фосфатних покриттів, що були одержані без накладення струму.

Основним компонентом збагачених кальцієм електролітично одержаних фосфатних покриттів, виявленим рентгенографією, є брушит, а не апатит. Збагачені кальцієм розчини для фосфатування при одержанні без накладення струму не утворюється зовсім ніякого покриття. Основний компонент збагачених магнієм та/або марганцем електролітично одержаних фосфатних покриттів особливо у випадку товстих покриттів може бути не виявлений рентгенографією, однак на відміну від одержаних без накладення струму фосфатних покриттів є аморфним за рентгенівським спектром.

З метою осадження фосфатного покриття згідно з винаходом металевий субстрат, такий як, наприклад, дріт або кілька ізольованих один від одного дротів підключають як катод, поміщають у електроліт з фосфатним розчином та наносять електролітичне покриття за допомогою струму. Після вимикання струму покритий субстрат можна виймати з електроліту. Альтернативно покритий субстрат при здійсненні проточного способу можна транспортувати в області ванни, в яких не спостерігається ніякого значного або зовсім ніякого протікання струму і таким чином не утворюється ніякого міцного або зовсім ніякого електролітичного покриття.

Однак з'ясували, що фосфатні покриття згідно з винаходом перед нанесенням щонайменше однієї змазки або щонайменше однієї композиції змазок на драти при вазі шарів понад 18 г/м^2 дуже часто є менш стійкими. Нанесені на драти покриття вагою менше $2,5 \text{ г/м}^2$ через надто тонкий шар часто проявляють дуже обмежену здатність до розділення шарової системи між дратом та виробом, так що дріт та виріб при холодному формуванні можуть бути легко приварені один до одного холодним способом, що обумовлює карбування, розрив дроту, механічне відділення привареного залишку дроту від виробу та/або пошкодження виробу. Особливо переважний діапазон ваги шару у випадку дротів здебільшого становить від 3 до 10 г/м^2 .

Вага шару одержаного фосфатного покриття у випадку дроту становить переважно від 1 до 20 г/м^2 , зокрема від 2 до 15 г/м^2 , а у випадку більшого у порівнянні з дратом металевого субстрату - від 2 до 50 г/м^2 . Вага шару залежить від густини струму та часу обробки.

У випадку холодного пресування, наприклад, стрижнів, переважна вага шару фосфатного покриття перед нанесенням покриття за допомогою щонайменше однієї змазки або щонайменше однієї композиції змазок становить від 2 до 40 г/м^2 , зокрема від 5 до 30 г/м^2 , передусім від 8 до 20 г/м^2 .

У випадку порівняно крупних металевих субстратів вага шару фосфатного покриття становить переважно від 0,5 до 200 г/м^2 , особливо переважно від 5 до 50 г/м^2 , найбільш переважно від 2 до 20 г/м^2 або від 8 до 40 г/м^2 . При здійсненні півгодинного експерименту з безперервного нанесення покриття відповідно до прикладу 27 одержують понад 200 г/м^2 покриття, яке однак, починаючи від приблизно 200 г/м^2 , стає пористим та/або ламким.

Загалом вага шару фосфатного покриття перед нанесенням змазки(змазок) може становити переважно від 1 до 60 г/м^2 , особливо переважно від 2 до 40 г/м^2 . Часто товщина фосфатного покриття становить від 0,5 до 40 мкм , найчастіше від 1 до 30 мкм .

На це фосфатне покриття переважно наносять щонайменше одну змазку або щонайменше одну композицію змазок та щонайменше однієї речовини, вибраної із групи мил, масел, органічних полімерів та воску, у вигляді щонайменше одного шару.

Як змазки або композиції змазок часто використовують такі, що містять відповідно щонайменше одну із таких речовин, у разі потреби, також у комбінації одна з одною.

1. металеві мила на основі лужного металу, які розчиняються у воді та принаймні частково можуть вступати у хімічну реакцію з фосфатами фосфатного покриття та які наносять переважно у рідкій формі, здебільшого у вигляді натрієвого мила,

2. металеві мила на основі лужноземельного металу, зокрема алюмінієве, кальцієве та/або цинкове мило, яке не розчиняється у воді та майже або зовсім не вступають у хімічну реакцію з фосфатами фосфатного покриття і тому існують переважно у вигляді порошків або у формі пасти,

3. масла,

4. пластичні та/або реакційноздатні органічні полімери, які, як і, наприклад, певні органічні полімери на основі (мет)акрилату та/або поліетилену, проявляють змащувальні властивості, та

5. воски, наприклад, кристалічні воски, які, в разі потреби, можуть бути змішаві відповідно із щонайменше одним металевим милом, шаруватим силікатом, добавкою та засобом, що підвищує в'язкість розчину або суспензії, таким як, наприклад, крохмаль.

Ці змазки або композиції змазок при здійсненні способу згідно з винаходом можуть бути використані після завершення фосфатування.

Рідкі змазки або композиції змазок можуть бути нанесені на вироби, наприклад, зануренням в електроліт. Порошкоподібні або пастоподібні змазки або композиції змазок переважно поміщають у волоочильну установку, через яку, наприклад, протягують дріт та при цьому наносять на нього покриття.

Після цього на щонайменше одне фосфатне покриття можна нанести щонайменше один шар змазки, переважно товщиною від 1 до 40 мкм , особливо переважно від 2 до 30 мкм , здебільшого вагою від 1 до 40 г/м^2 , часто вагою від 3 до 30 г/м^2 , частково вагою від 5 до 18 г/м^2 . При застосуванні реакційноздатного стеарат-вмісного розчину або суспензії - як, наприклад, у випадку багатьох дротів - одержують систему шарів, яка разом із фосфатним покриттям в основному є тришаровою та має в основному більш або менш неоднорідну будову. При застосуванні не реакційноздатної стеарат-вмісної суміші, зокрема у формі порошку або пасти, одержують шарову систему, яка разом із фосфатним покриттям в основному є двошаровою та часто є однорідною. Загалом така шарова система має товщину переважно від 2 до 100 мкм , особливо переважно від 4 до 75 мкм , найбільш переважно від 6 до 50 мкм , зокрема від 8 до 25 мкм . В разі потреби, щонайменше частково хімічно перетворене фосфатне покриття та щонайменше один, в разі потреби, частково хімічно перетворений шар змазки разом часто утворюють шар вагою від 2 до 100 г/м^2 . Покриті таким чином металеві вироби після нанесення покриття можна піддавати холодному формоутворенню.

Якщо металевий субстрат до здійснення електролітичного фосфатування без накладення струму знаходиться у розчині для фосфатування, то, як правило, здійснюють лише одне протрування або майже лише одне протрування, а не більш сильне осадження шару. Якщо електроліт з покритим субстратом

після електролітичного фосфатування тримають без струму, то фосфатне покриття у багатьох випадках можна знову піддати повільному хімічному протруюванню розчинником або розчиненню.

Попередня обробка металевих субстратів, зокрема дротів, стрижнів або прутків, перед електролітичним осадженням фосфату включає переважно механічне зняття окалини, лужне очищення та/або протруювання, причому здебільшого між або після кожної водної стадії здійснюють щонайменше одну стадію промивання водою.

Загалом для холодного формування металевих субстратів нанесення шару змазки на фосфатне покриття є обов'язковим. Ці шари зазвичай наносять окремо один за одним, однак після хімічної взаємодії, наприклад, з реакційноздатними рідкими милами вони можуть плавно переходити один в інший. Більш сильна хімічна взаємодія з реакційноздатними металевими милами вимагає певного вмісту води та підвищених температур, переважно від 50 до 98°C. Тому, як правило, з використанням порошкових або пастоподібних мил не здійснюють ніяку або здійснюють лише незначну хімічну взаємодію. Таким чином використовують здебільшого порошкові або пастоподібні мила на основі стеарату кальцію.

З метою холодного формування фосфатні покриття необхідно комбінувати з придатним шаром змазки. При цьому здебільшого використовують стеарати натрію в рідкій або порошковій формі та/або стеарати кальцію в порошковій формі які зокрема можуть знаходитися у волоочильній установці, де їх і можна нанести шляхом волоочіння.

Шар змазки зазвичай існує у формі порошку або пасти, наприклад, як волоочильне мило (порошкове мило) в установці для волоочіння або як реакційноздатний мильний розчин або суспензія у термостатованій ванні. При пропусканні фосфатованого металевого виробу через нагріту ванну наносять реакційноздатне рідке мило і цим самим здійснюють хімічну взаємодію з фосфатним покриттям.

Вага нанесеного (нанесених) шару (шарів) змазки становить переважно від 1 до 50г/м², особливо переважно від 3 до 35г/м², найбільш переважно від 5 до 20г/м². В даному випадку шар (шари) змазки має (мають) товщину від 1 до 50мкм, часто від 3 до 35мкм, іноді від 5 до 20мкм.

Придатний розчин або суспензія для подальшої обробки фосфатованих поверхонь виробів, зокрема зануренням, містить переважно від 2 до 100г/л стеарату амонію, натрію, калію, алюмінію та/або цинку або сумішей щонайменше одного з цих стеаратів та щонайменше однієї іншої речовини, а також, в разі потреби, добавки щонайменше одного комплексанту, який здатен утворювати алюміній/кальцій/магній/марганець/цинковий комплекс із збагачених алюмінієм/кальцієм/магнієм/марганцем/цинком фосфатних покриттів. Ними можуть бути, наприклад, добавки цитрату натрію та/або глюконату натрію. Однак стеарат амонію здебільшого не вступає у хімічну реакцію з фосфатами. Значення рН таких розчинів становить переважно від 9 до 12. Реакційноздатне рідке мило використовують зокрема при температурі від 60 до 90°C.

У багатьох випадках вигідним може виявитися не стехіометричне перетворення щонайменше однієї сполуки на основі стеарату, а її легке перелуження з метою покращення гідролітичного впливу на фосфат кальцію/магнію/марганцю. В даному випадку значення рН становить переважно від 9 до 12,5.

Холодне формування можна наприклад, здійснювати а) волоочінням, наприклад, волоочінням дротів або волоочінням труб, б) холодною обробкою нелистового матеріалу тиском, наприклад, холодним пресуванням, холодним висадженням або витягнення із стоншенням, або с) глибоким витягненням.

Переважно покриті таким чином металеві вироби піддають холодному формуванню та, в разі потреби, після цього пропікають, шліфують, притирають, полірують, очищують, промивають, покривають щонайменше одним металом, наприклад, шляхом нанесення покриття бронзою, хромом, міддю, нікелем, цинком, без накладення струму, гальванічно та/або у розплаві, покривають щонайменше однією композицією для попередньої обробки та/або композицією для пасивації, покривають щонайменше однією органічною сполукою, такою як, наприклад, праймер, лак, клейка речовина та/або полімерний матеріал, наприклад, на основі ПВХ, та/або переробляють до одержання композиційного матеріалу.

Незважаючи на перші очікування при здійсненні електролітичного фосфатування розчином для фосфатування, що містить кальцій, магній та/або марганець, вивільнюється не лише вода, при цьому спостерігається також осадження фосфатного покриття.

Ці фосфатні покриття виявилися особливо високоякісними. Часто вони є дуже однорідними та мають гарний вигляд, часто подібний шару матового лаку, зокрема при більш високому вмісті марганцю. Часто вони є більш дрібнозернистими, більш гладкими та красивішими у порівнянні зі звичайним одержаним без накладення струму фосфатним покриттям.

Несподівано з'ясували, що умови та результати при нанесенні покриття без накладення струму та при електролітичному нанесенні покриття є дуже різними. Так, наприклад, електролітично осаджені фосфатні покриття значно відрізняються від одержаних без накладення струму фосфатних покриттів та при цьому здебільшого мають нижчу кристалічність, тобто представляють собою покриття без значного утворення кристалічних форм у покритті. Електролітичне фосфатування можна також здійснювати при кімнатній температурі, в той час як порівнюване фосфатування без накладення струму вимагає, як правило, температур, значно вищих за 40°C. Крім того, щоб спричинити осадження шару, значення рН при нанесенні електролітичного покриття на відміну від нанесення покриття без накладення струму в деяких формах виконання слід незначним чином знижувати.

Нещодавно несподівано з'ясували, що фазовий склад електролітично одержаних покриттів та їх колір або процес одержання покриття значно відрізняються від покриттів, одержаних без накладення струму.

Несподівано з'ясували також, що утворення фосфатного покриття електролітичним способом відбувається значно швидше, ніж утворення покриття способом без накладення струму.

Зокрема сопла, такі як, наприклад, форсунки, частини двигуна та інші деталі для зброї використовують для тертя ковзання. Придатними для цього є зокрема фосфатні покриття з підвищеним вмістом марганцю.

Крім того несподівано з'ясували, що - зокрема у випадку довгих виробів, таких як дроти, прутки та стрічки - збільшення густини струму на кілька сотень А/дм² та/або сили струму є вигідним для того, щоб надто не збільшувати необхідну установку - зокрема при високих швидкостях протікання, наприклад, від 30 до 120м/хв. Неочікуваним виявився також той факт, що при дуже високих швидкостях протікання час одержання покриття є дуже незначним, а при великій силі струму вдається одержувати дуже якісні покриття

(приклади 26 та 27).

Металеві вироби, зокрема стрічки або листовий матеріал, на які нанесене щонайменше одне фосфатне покриття, можуть бути використані зокрема для холодного формування та/або при терті ковзання. В разі потреби, до або після щонайменше одного холодного формування можна наносити відповідно щонайменше одне в основному органічне покриття.

Описані нижче приклади більш детально пояснюють предмет даного винаходу, не обмежуючи обсяг його охорони.

Серія досліджень 1 на коротких відрізках дроту, одержаного холодним висадженням:

Розчини для фосфатування змішують з композиціями електроліту відповідно до таблиці 1 таким чином: концентровану фосфорну кислоту розріджують водою, після чого додають іони лужноземельних металів або марганцю у формі розчинних у воді нітратів. Із цих солей одержують загальний вміст нітратів. Потім додають промотори (хлорат, нітрогуанідин і т.д.). Після цього за допомогою додавання розчину їдкого натру встановлюють значення рН 1,9 або 2,0. Для вимірювання значення рН використовують стандартний електрод, навіть якщо він при низькому значенні рН працює відносно неточно. Дослідження здійснюють при температурі приблизно 20°C.

Для дослідження покриття використовують окремих дріт, одержаний холодним висадженням, із сталі 19MnB4 діаметром 5,7мм, який спочатку очищують лужним способом та промиванням, а також після цього протруюванням у розведений кислоті та промиванням.

Очищений дріт поміщають вертикально в центрі хімічного стакану об'ємом 1 л та вище рівня води розчину для фосфатування закріплюють затискачами, тримають таким чином та подають електричний струм. Симетрично біля вертикально розміщеного дроту на відстані приблизно 1см тримають в основному циліндрично платинований електрично під'єднаний титановий анод. Верхній кінець аноду знаходиться трохи нижче рівня води. Дріт та анод тримають у розчині протягом приблизно однакового часу. Якщо дріт тримають у розчині протягом значно меншого часу у порівнянні з титановим анодом, то на нижній частині дроту порівняно з іншими ділянками спостерігається значно більше осадження фосфату, про що чітко свідчить зміна кольору. Якщо ж дріт тримають у розчині протягом значно більшого часу у порівнянні з титановим анодом, то на нижній частині дроту спостерігається незначне або не спостерігається ніякого осадження фосфату, про що чітко свідчить зміна кольору. Колір покриття, з одного боку, залежить від товщини шару, а з іншого боку, - від хімічного складу покриття.

Дріт підключають як катод, вертикально поміщають у хімічний стакан, що містить розчин для фосфатування, та після цього відразу ж підводять струм. Через певний час, який відповідає часу підведення струму, струм вимикають, дріт відразу ж виймають зі стакану, промивають та сушать стиснутим повітрям. Однак якщо підключити титановий анод як катод, а дріт - як анод, то спостерігається лише ефект пропускання, а нанесення покриття не відбувається.

Якщо для електролітичного покриття використовують лише змінний струм, то спостерігається лише незначне осадження або не спостерігається зовсім ніякого осадження. Осад відразу ж розчиняється. Якщо для електролітичного покриття використовують лише постійний струм, то в даному випадку одержують достатньо якісні або дуже високоякісні покриття. Якщо для електролітичного покриття одночасно використовують постійний та змінний струм, зокрема комбінацію двох видів струму, то при цьому одержують якісні або дуже високоякісні покриття, які однак є більш дрібнозернистими, ніж у випадку використання лише постійного струму. Особливо вигідним виявилось поєднання постійного струму, густина якого в 1,5-2,5 разів більше густини (амплітуди) змінного струму, наприклад, поєднання 6, 8, 10, 12, 14 або 16 А постійного струму та, наприклад, 5, 6, 7 або 8 А змінного струму. При цьому зміна фаз змінного струму особливо не впливає на процес нанесення покриття. Якщо частота струму варіюється в рамках проведених досліджень, то це значно не впливає на результат нанесення покриття.

Якщо у розчин для фосфатування додають плавикуву кислоту та/або комплексний фторид, то у випадку збагачених кальцієм та магнієм розчин спостерігається осадження.

Несподівано з'ясували, що фазовий склад електролітично одержаних покриттів та їх колір або процес морфологічного утворення покриття значно відрізняються від покриттів, одержаних без накладення струму: всі фосфатовані згідно з винаходом зразки не демонструють ефект пропускання на відміну від фосфатованих без накладення струму зразків. Несподівано виявили, що основним компонентом збагачених кальцієм електролітично одержаних фосфатних покриттів є брушит, $\text{CaH}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а не ортофосфат кальцію, такий як, наприклад, апатит, в той час як при здійсненні без накладення струму не утворюється зовсім ніякого покриття, а спостерігається лише ефект пропускання. Брушит є більш вигідною сполукою у порівнянні з апатитом, таким як, наприклад, гідроксилапатит, оскільки брушит є менш стійким до дії лугу та на відміну від апатиту може легше вступати у реакцію з лужними милами. Основний компонент збагачених магнієм електролітично одержаних фосфатних покриттів особливо у випадку товстих покриттів може бути не виявлений рентгенографією, однак на відміну від одержаних без накладення струму фосфатних покриттів є аморфним за рентгенівським спектром. Основний компонент збагачених марганцем електролітично одержаних фосфатних покриттів також неможливо ідентифікувати рентгенографією, однак він також виявляється аморфним за рентгенівським спектром. У таблиці 1 зазначені склад електроліту, умови осадження та результати нанесення покриття. У випадку одержання збагачених кальцієм та марганцем фосфатних покриттів спостерігалася висока надійність.

Таблиця 1

Склад електроліту, умови осадження та результати нанесення покриття

Добавки в г/л	В 1	В 2	В 3	В 4	В 5	В 6	В 7	В 8	В 9	В 10	В 11	В 12
PO ₄	39,0	39,0	43,3	19,5	49,9	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	9,7
P ₂ O ₅	29,3	29,3	31,5	14,7	37,5	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	7,3
Ca	22,0	22,0	15,8	11,0	32,2	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	11,1	5,5
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	11,1	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻	68,2	68,2	47,3	34,1	99,8	68,2	68,2	68,2	68,2	93,7	85,1	17,0
ClO ₃ ⁻	26,7	-	-	13,2	-	-	-	-	-	-	-	6,3
Цитрат	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Нітрогуанідин	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	1,0
Гідроксиламіносультат	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
SNBS	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Na-перборат NaBO ₃ · 4H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	8,7	-	-	-
pH	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,6
Густина розчину (г/см ³)	1,10	1,08	1,05	1,05	1,13	1,08	1,08	1,08	1,08	1,10	1,114	1,03
FS	11,20	16,80	11,90	5,90	11,10	11,70	12,10	11,90	11,10	10,40	7,60	1,90
GSF	42,20	37,40	44,90	21,00	57,00	45,20	46,00	45,60	42,00	44,10	42,20	11,40
GS	81,1	76,0	76,6	42,0	115,0	78,0	82,0	80,4	81,3	84,2	84,7	21,8
Значення S	0,25	0,45	0,28	0,28	0,19	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24	0,18	0,17

Умови осадження	В 1	В 2	В 3	В 4	В 5	В 6	В 7	В 8	В 9	В 10	В 11	В 12
Середня напруга (в)	4	4,5	4	6,5	3,5	5,5	5,5	4,5	4	4,5	4,5	7
Змінний струм (А/дм ²)	5	3	5	-	-	6,5	-	-	-	10	-	-
Частота (Гц)	1	1,5	1	-	-	1	-	-	-	1	-	-
Постійний струм (А/дм ²)	10,0	10,9	10,0	13,4	13,0	13,0	16,0	7,3	13,5	19,1	14,6	11,4
Час обробки (сек.)	10	10	5	10	5	10	5	10	5	5	5	10
Колір покриття	білий	світло-сірий	сірий	білий	білий-світло-сірий	білий	світло-сірий	сірий	сірий	сірий	сірий	сірий
Візуальна якість шару	дуже добре	добре	середн.	добре	добре	добре	середн.	добре	добре	добре	добре	погано
Адгезійна міцність шару	середн.	добре	добре	добре	добре	дуже добре	добре	середн.	добре	добре	добре	добре
Вага шару (г/м ²)	10,3	5,9	4,3	7,6	5,0	10,0	6,1	4,2	4,1	6,6	4,6	1,0
Швидкість осадження при 1 А/дм ² за 1 хв.	4,4	3,3	3,1	3,4	4,6	4,0	3,7	3,4	4,0	4,1	3,8	0,5

Добавки в г/л	В 13	В 14	В 15	В 16	В 17	В 18	В 19	В 20	В 21	В 22	В 23	В 24
PO ₄	39,0	19,5	39,0	39,0	19,5	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0
P ₂ O ₅	29,3	14,6	29,3	29,3	14,7	29,3	29,2	29,3	29,3	29,2	29,3	29,3
Ca	-	-	11,0	-	-	-	-	-	-	-	22,0	22,0
Mg	31,5	15,7	-	11,6	-	-	-	-	-	31,5	-	-
Mn	-	-	11,2	11,2	15,1	30,2	50,0	50,0	30,2	-	-	-
NO ₃ ⁻	160,6	80,3	59,3	84,7	34,1	68,2	112,9	112,9	68,2	160,6	68,2	68,2
ClO ₃ ⁻	-	-	26,4	-	-	-	-	-	-	26,7	26,7	10,0
Цитрат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Нітрогуанідин	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	1,0	1,0
Гідроксиламіносультат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SNBS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na-перборат NaBO ₃ · 4H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ ZrF ₆	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
Гетероциклічна кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-
pH	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,0	1,5	1,5	2,0	1,5	2,0	2,0
Густина розчину (г/см ³)	1,17	1,05	1,12	1,11	1,05	1,12	1,16	1,16	1,12	1,18	1,10	1,10
FS	9,2	7,2	11,8	7,5	5,5	10,0	11,2	11,2	8,6	9,3	11,8	11,8
GSF	41,6	22,5	44,0	48,0	22,2	45,0	42,4	42,4	43,6	40,5	43,5	43,5
GS	80	50	89	80	49	80	170	170	91	81	92	92
Значення S	0,22	0,32	0,27	0,16	0,25	0,22	0,26	0,26	0,20	0,23	0,27	0,27

Умови осадження	В 13	В 14	В 15	В 16	В 17	В 18	В 19	В 20	В 21	В 22	В 23	В 24
Середня напруга (в)	6,5	6,0	5,0	5,0	5,0	6,0	5,0	5,0	5,5	6,5	5,0	4,0
Змінний струм (А/дм ²)	-	-	-	-	-	-	-	7,3	-	-	-	-
Частота (Гц)	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
Постійний струм (А/дм ²)	21,0	11,5	13,7	5,7	12,2	17,0	14,6	14,6	13,5	12,0	12,0	6,3
Час обробки (сек.)	20	30	5	10	10	15	10	10	10	30	5	10
Колір покриття	білий	світло-сірий	білий-світло-сірий	білий	білий	білий	білий-світло-сірий	білий-світло-сірий	білий	білий	білий-світло-сірий	сірий
Візуальна якість шару	середн.	середн.	добре	середн.	дуже добре	дуже добре	добре	добре	дуже добре	середн.	добре	добре
Адгезійна міцність шару	добре	добре	добре	добре	добре	добре	дуже добре	дуже добре	дуже добре	середн.	добре	дуже добре
Вага шару (г/м ²)	9,9	5,4	4,8	4,4	7,4	7,7	7,4	7,5	8,8	6,0	5,8	4,8
Швидкість осадження при 1 А/дм ² за 1 хв. (г/м ²)	1,4	0,9	4,2	4,6	3,6	2,9	3,0	3,1	3,9	1,1	4,5	4,6

Добавки в г/л	В 25	В 26	В 27	В 28	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6
PO ₄	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	179	179
P ₂ O ₅	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	135	135
Ca	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	-	-	11,1	74,8	74,8
Mg	-	-	-	-	-	23,3	-	11,1	- Zn: 45	- Zn: 45
Mn	-	-	-	-	-	-	30,2	-	-	-
NO ₃ -	68,2	68,2	68,2	68,2	68,2	159,6	68,3	85,1	236	236
ClO ₃ -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Цитрат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Нітрогуанідин	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-
Гідроксиламіносольфат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SNBS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na-перборат NaBO ₃ · 4H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ ZrF ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гетероциклічна кислота	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	2,0	1,8	1,8	1,8	1,9	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0
Густина розчину (г/см ³)	1,08	1,10	1,10	1,10	1,08	1,17	1,12	1,11	1,37	1,37
FS	10,5	12,0	12,0	12,0	16,8	9,2	10,0	7,6	9,4	9,4
GSF	48,2	44,4	44,4	44,4	37,4	41,6	45,0	42,2	34,4	34,4
GS	81	95	95	95	76	80	80	85	74	74
Значення S	0,22	0,29	0,29	0,29	0,45	0,22	0,22	0,18	0,27	0,27

Умови осадження	В 25	В 26	В 27	В 28	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6
Середня напруга (в)	5,0	10,0	15,0	5,0	-	-	-	-	4	5-15
Змінний струм (А/дм ²)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Частота (Гц)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Постійний струм (А/дм ²)	16,0	130,0	260,0	8,5	-	-	-	-	4,1	3,7
Час обробки (сек.)	5	0,8	0,25	900	120	120	120	120	120	120
Колір покриття	білий	сірий	сірий	жовто-сірий	-	-	-	-	сірий	темно-сірий
Візуальна якість шару	дуже добре	добре	добре	майже добре	ніякого осадження покриття, оскільки покриття одержане без накладення струму				пламист., середн.	погано *)
Адгезійна міцність шару	добре	добре	дуже добре	майже добре					добре	майже добре
Вага шару (г/м ²)	6,5	6,5	5,0	138,7	0	0	0	0	6,8	4,6
Швидкість осадження при 1 А/дм ² за 1 хв. (г/м ²)	4,9	3,8	5,6	1,1					1,6	0,6

*) Осадження фосфату Са та чорного металевого цинку вже при незначному підвищенні температури: пилоподібне покриття

У прикладах В 26 та В 27 намагалися випробувати більш швидкий метод нанесення покриття. Несподіваним чином в результаті здійснення цих досліджень одержали якісні покриття: так, наприклад,

установки для фосфатування дроту можна було експлуатувати протягом короткого часу та їх довжина не повинна була складати, наприклад, від 8 до 10м, оскільки покриття наносили протягом часу, меншого, наприклад, за 5сек., до того ж навіть менше, ніж за 1сек., вдавалося одержувати гарні результати. При здійсненні прикладу В 28 необхідно було з'ясувати, які часи обробки є можливими та які властивості при цьому одержують. В результаті з'ясували, що у вибраних умовах майже якісне покриття можна одержати за приблизно 1500с; нанесення покриття можна було б здійснювати трохи довше, однак чим товстішим є покриття, тим більшою є вірогідність легкого відшарування частини покриття від металевих субстратів. Дослідження припинили через 3200сек.. При часі понад приблизно 800сек. покриття почало утворювати незначні пори.

Інакше спостерігалось при здійсненні електролітичного фосфатування, наприклад, в системі Ca - Zn, як у випадку прикладів для порівняння 5 (20°C) та 6 (40°C). Металевий цинк, який у значних кількостях може осаджуватися вже при незначному підвищенні температури від щонайменше 40°C, забарвлює фосфатне покриття від темного до чорного кольору. За певних умов у незначних кількостях осадження цинку може спостерігатися і при температурі нижче 40°C. Металевий цинк зважає утворенню покриття, оскільки температура плавлення цинку є значно нижчою, ніж температура плавлення фосфату та оскільки при холодному формуванні це, наприклад, дуже легко призводить до злипання цинку з волоочильним каменем та/або виробом. Таке злипання спричиняє, наприклад, виникнення нерівностей на виробі та волоочильному камені, так що виріб доводиться відбраковувати, а волоочильний камінь полірувати перед його повторним використанням.

Незважаючи на дуже низькі значення pH, вигідним виявився той факт, що - у випадку ефективності майже лише одного або лише одного електролітичного фосфатування - в результаті поляризації не було відмічено ніякого значного ефекту пропускання і таким чином не спостерігалось помітного насичення розчину для фосфатування виділеними із поверхні субстрату катіонами, такими як, наприклад, залізо. Тому не спостерігалось ніякого або практичного ніякого утворення шламу, що дає можливість значно зменшити витрати на його утилізацію. Крім того електролітично одержані фосфатні покриття у порівнянні з одержаними без накладення струму фосфатними покриттями несподіваним чином виявилися особливо дрібнозернистими або аморфними. При цьому одержані згідно з винаходом фосфатні покриття несподівано часто виявляються настільки дрібнозернистими, однорідними та рівними, що вони виглядають, як покриті матовим лаком, в той час як одержані без накладення струму фосфатні покриття завжди є трохи шорсткими та часто через різні відтінки сірого виглядають неоднорідними.

Оцінювана при цьому якість шару стосується візуальної оцінки шару щодо загального візуального враження, однорідності та ступеню покриття (нанесене або неповністю нанесене). В даному випадку якість шару оцінюється як дуже добра, якщо фосфатне покриття при оцінюванні голим оком виглядає „красивим“, однорідним та повністю нанесеним. Якість шару оцінюється як середня, якщо колір шару є трохи неоднорідним, що пояснюється зміною ваги шару на субстраті. Зносостійкість (= адгезійну міцність) визначають окремо.

У випадку різного складу несподівано з'ясували, що кальцій, магній та марганець є загалом придатними або навіть особливо придатними як катіони для електролітичного фосфатування у випадку холодного формування. При цьому кальцій та марганець як катіони поводять себе краще, ніж магній. Зокрема марганець без додаткової оптимізації дозволяє одержувати покриття вищої якості, однак при цьому слід враховувати також той факт, що марганцю як важкому металу необхідно приділяти більше уваги при розгляді питань про захист навколишнього середовища, ніж катіону лужноземельного металу.

У збагачені кальцієм розчини для фосфатування додають $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Розчини для фосфатування, що містять кальцій, підтверджують, що можна успішно працювати у широких хімічних та електричних діапазонах. Концентрацію кальцію та фосфату варіюють у широких межах. При здійсненні прикладу В 12 згідно з винаходом з'ясували, що вміст кальцію та фосфату є надто низькими, щоб навіть при високій густині струму одержать достатньо товсте, повністю нанесене фосфатне покриття.

Крім того виявили несподівано сильний вплив промоторів. Вміст хлорату справляє на зносостійкість фосфатного покриття скоріше трохи негативний вплив, однак, з іншого боку, він сприяє особливо швидкому осадженню та одержанню особливо дрібнозернистого фосфатного покриття. При додаванні хлорату зазвичай вдається одержати більш товсті фосфатні покриття, ніж при додаванні інших добавок в таких самих умовах. Вміст бору також незначним чином зменшує зносостійкість фосфатного покриття, однак він сприяє одержанню скоріше середньозернистого покриття. Промотори на основі гуанідину, гідроксиламіну або нітробензолсульфонату дозволяють одержати шар дуже високої якості, причому найкращим серед них є нітрогуанідин. Додавання нітрогуанідину значно підвищує адгезійну міцність. Комбінування хлорату та нітрогуанідину часто дає дуже високі результати. Додавання гідроксиламіноссульфату або нітробензолсульфонату також значно покращує адгезійну міцність фосфатних покриттів, однак призводить до погіршення однорідного вигляду цих покриттів. Додавання відновлювального агенту, наприклад, органічної гетероциклічної кислоти до збагаченого кальцієм розчину для фосфатування (В 25) ще ефективніше зменшує утворення бульбашок водню та значно вирівнює морфологію фосфатного покриття.

Короткотривале дослідження, в ході якого замість повністю демінералізованої води додавали міську водопровідну воду, не виявило ніякої різниці. Додавання марганцю до кальцію при першому дослідженні (В 15) не дало оптимальних результатів, однак виявило високий потенціал оптимізації при випадку зміни хімічних та електричних умов.

У випадку збагачених магнієм розчинів для фосфатування додавали $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Загалом дуже низьке значення S цих розчинів підвищували шляхом додавання азотної кислоти, в результаті чого значення pH знижувалося на приблизно 1,5. Магній як єдиний або основний доданий катіон проявляв порівняно незначну та частково дуже незначну швидкість осадження, а також частково спричиняв одержання неповністю нанесених фосфатних покриттів, однак при цьому його адгезійна міцність завжди залишалася досить високою. Вплив доданого промотора був таким же, як і у випадку збагачених кальцієм розчинів для фосфатування, однак промоторна дія часто була більш обмеженою. Додавання окислювача при цьому було майже непомітним: він сприяв лише незначному підвищенню швидкості осадження, однак в результаті цього більш тонкі шари все ж таки не вдавалося одержати. Колір збагачених магнієм фосфатних

покриттів був від білого до сірого та здебільшого навіть трохи темнішим, ніж у випадку порівнюваних збагачених кальцієм фосфатних покриттів.

Крім того при здійсненні інших досліджень з'ясували, що додавання плавикової кислоти та/або щонайменше одного комплексного фториду, такого як, наприклад, H_2ZrF_6 та/або H_2TiF_6 , до збагачених кальцієм та/або магнієм розчинів для фосфатування приводить до осадження катіонів, тобто до осадження фториду кальцію та/або фториду магнію.

У випадку збагачених марганцем розчинів для фосфатування додають $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При здійсненні цих досліджень спостерігалось підвищення найкращих показників та одержання дрібнозернистих фосфатних покриттів. При цьому в електроліті були виявлені незначні кількості коричневого осаду, скоріше за все двоокису марганцю, які однак не впливали на якість фосфатного покриття. Шляхом додавання відновлювального агенту, такого як, наприклад, на основі органічної кислоти, наприклад, на основі гетероциклічної кислоти, або на основі неорганічної кислоти, такої як, наприклад, сірчиста кислота, та інших загально відомих відновлювальних агентів, які разом з кальцієм, магнієм та/або марганцем не утворюють важкорозчинних сполук при значенні pH від приблизно 1 до 3, вдавалось повністю запобігти осадженню сполук марганцю. Таким чином збагачений марганцем фосфатний розчин протягом тривалого часу залишався світло-рожевим та прозорим. І навпаки, при додаванні окислювача, такого як, наприклад, пероксид водню, хлорат натрію або атмосферний кисень, спостерігалось осадження сполуки марганцю. Механізм впливу доданого промотора був таким самим, як і у випадку збагачених кальцієм розчинів для фосфатування, однак промоторна дія часто була трохи меншою. Несподівано з'ясували, що покриття на основі фосфату марганцю є не коричнюватими, темно-сірими або чорними, як у випадку фосфатування без накладення струму, а білими або біло-сірими, а при додатковому вмісту магнію - також сірими. Однак рентгенографічним аналізом покриття на основі фосфату марганцю не вдалось ідентифікувати ніяку кристалічну фазу, оскільки за рентгенівським спектром покриття виглядає аморфним.

Серія досліджень 2 взаємодія фосфату з реакційноздатними милами:

Одержані холодним висадження дроти через такий же час при таких же умовах обробляють збагаченим кальцієм розчином для фосфатування відповідно до прикладу 6 таблиці 1 та після цього покривають мильним розчином, що містить стеарат натрію, при температурі 75°C. У таблиці 2 наведені різні умови покриття мильним розчином та їх результати. Через різну відмінну розчинність різних стеаратів та фосфатів у різних розчинниках одержують три різні показники ваги шару на покритому мильним розчином дроті. Бажаною є якомога більша вага шару стеарату кальцію без необхідності стоншення залишкового фосфатного покриття. При проведенні дослідження з'ясували, що при тривалості нанесення мильного шару менше 5 секунд перетворення фосфату кальцію на стеарат кальцію обмежується. Таким чином несподівано приємним виявився той факт, що час нанесення мильного шару становить приблизно 5 секунд, в той час як в установках для занурення нанесення мильного шару займає приблизно 10 хвилин. Тому в даному випадку можна вигідно працювати зокрема при часі нанесення мильного шару від 4 до 20 секунд.

Таблиця 2

Умови обробки та результати взаємодії гідрофосфату кальцію і стеарату натрію

	Час фосфатування, сек	Тривалість нанесення мильного шару, сек	Вага шару стеарат Na, г/м ²	Вага шару стеарат Ca, г/м ²	Вага шару залишковий фосфат г/м ²
1	10	2	1,6	1,4	7,8
2	10	5	1,7	2,7	6,3
3	10	10	1,9	2,6	6,8
4	10	15	1,7	2,6	6,8

Серія досліджень 3: витягнення катаних дротів:

В третій серії досліджень за допомогою розчину для фосфатування згідно з прикладом 1 таблиці 1 на частини катаного дроту довжиною 2 метри осаджують фосфатне покриття відповідно до описаних там електричних умов. Як дріт використовують катаний дріт, що містить 0,65ваг.% вуглецю, оброблений протруюванням соляною кислотою при температурі 20°C протягом 15 хвилин.

Частини дроту протягом короткого часу поміщають у розчин для фосфатування та через 10, 8 або відповідно 5,5 секунд піддають електролітичній обробці при температурі 20°C. Як анод знову використовують покритий платиною титановий матеріал. Вага шару у дослідженні № 1 становить 6,5г/м² фосфату Ca, у дослідженні 2-5,1г/м² фосфату Ca, а у дослідженні 3-4,3г/м² фосфату Ca. При цьому одержують біле, дуже однорідне, досить стійке фосфатне покриття, що має дрібнозернисту структуру. Подальшу обробку цього фосфатного покриття у дослідженні №1 здійснюють шляхом занурення у реакційноздатне рідке натрієве мило, у дослідженні №2 - витягуванням за допомогою Gardolube® DP 9010, натрієвого мила у порошковій формі фірми Chemetall GmbH, а у дослідженні № 3 - шляхом нанесення нездатного вступати у реакцію кальцієвого мила у порошковій формі. При цьому вага стеаратного шару становить відповідно приблизно 5г/м².

Для порівняння у дослідженні № 4 наносять шар наявного у продажу розчину для цинк-фосфатування Gardobond® Z 3570 фірми Chemetall GmbH при температурі 90°C без накладення струму, причому час занурення становить 20 секунд. При цьому одержують шар вагою 5,5г/м². Потім таке фосфатне покриття шляхом занурення обробляють наявним у продажу натрієвим милом Gardolube® L 6176 фірми Chemetall GmbH, одержуючи шар стеарату цинку вагою 2,2 г/м².

Всі частини дроту, покриті цими системами шарів, піддають одноразовому витягненню на великому лабораторному стані для волочіння дроту при вихідних швидкостях до 1 метру на секунду. Фосфатовані

згідно з винаходом частини дроту після нанесення шару змазки так само добре та швидко піддають формуванню шляхом волочіння, як і у випадку цинк-фосфатних покриттів.

Крім того у порівняльному дослідженні № 5 спочатку наносять такий же розчин для цинк-фосфатування при тих самих умовах, як і у порівняльному дослідженні №4, а після цього обробляють натрієвим милом у порошковій формі Gardolube® DP 9010 фірми Chemetall GmbH. При цьому одержують фосфатне покриття вагою 5,5г/м² та шар стеарату натрію вагою приблизно 10г/м². Покритий такою системою шарів катаний дріт 6 разів витягують, так щоб можна було працювати в умовах виробництва. Порівняно з рівнем техніки в умовах згідно з винаходом загалом одержують досить вигідні умови та результати витягування.

Програма витягування для фосфатованих та покритих шаром мила частин дроту передбачає швидкість витягування відповідно 0,5 або 1м/сек. У порівняльному дослідженні №4 покритий катаний дріт довжиною 5,5мм за один прийом витягують на 4,8мм при стоншенні на 24%. У порівняльному дослідженні №5 катаний дріт довжиною 5,5 мм за 6 прийомів витягують на 4,8мм, 4,2мм, 3,7мм, 3,2мм, 2,9мм та 2,5 мм. Це відповідає стоншенню приблизно на 24%, 24%, 23%, 22%, 21% та 21%.

Коефіцієнт тертя визначають за допомогою пристрою RWMG 3031-С фірми Verzinkerei Rentrup GmbH, яким вимірюють тиск притискання і крутильний момент між покритим відповідним чином диском і непокритим диском та перераховують на коефіцієнт тертя. За допомогою цього пристрою можна дослідити фрикційні властивості залежно від металевого субстрату, стану його поверхні та нанесеної системи шарів. Два досліджувані зразки, між якими попередньо визначають коефіцієнт тертя, притискають один до одного з певною регульованою силою. Обидва зразки обертають навколо вісі один проти одного з метою визначення необхідного крутильного моменту. Співвідношення визначеного тиску притискання та підрахованого крутильного моменту і є коефіцієнтом тертя. Коефіцієнт тертя характеризує фрикційні та змащувальні властивості.

Таблиця 3

Визначена вага шару фосфатного покриття (SG) до та після волочіння дротів (залишковий фосфатний шар) та коефіцієнт тертя, виміряний з використанням покритих фосфатом зразків, у порівнянні з одноразовим та багаторазовим витягненням звичайних одержаних без накладення струму одношарових цинк-фосфатних покриттів

№ дослідження	SG до, г/м ²	SG після, г/м ²	Коефіцієнт тертя
Са-фосфатування: 1	6,5	4,5	0,18
Са- фосфатування: 2	5,1	3,8	0,20
Са- фосфатування: 3	4,3	2,9	0,19
Порівняння: 4 – одноразове витягнення з використанням звичайного одержаного без накладення струму цинк-фосфатного покриття	5,5	4,0	0,19
Порівняння: 5 – багаторазове витягнення з використанням звичайного одержаного без накладення струму цинк-фосфатного покриття	5,5	1,1	0,19

В усіх випадках згідно з винаходом з'ясували, що покриття поверхні є достатнім/вигідним для якісного відділення виробу від дроту. Таким чином покриття згідно з винаходом виявилися дуже високоякісними та особливо придатними для високих швидкостей витягнення.