

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 93004

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.06.74 (P. 171619)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP C23f 7/08

Int. Cl.² C23F 7/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Andrzej Szakowski

**Uprawniony z patentu: Centralne Laboratorium Przemysłu Bawełnianego,
Łódź (Polska)**

Sposób wytwarzania ochronnych powłok

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ochronnych powłok na powierzchniach metali lub stopów metali metodą fosforanowania, zwłaszcza na powierzchniach narażonych na działanie agresywnego środowiska lub zużywanie się spowodowane tarciem współpracujących elementów maszyn.

Znany jest sposób (Powłoki konwersyjne, T. Biestek, J. Weber, WNT, Warszawa 1968 r.) pokrywania stalowej powierzchni warstwą fosforanu żelazowego przez jej zanurzenie w roztworze kwasu fosforowego. Tworzenie się ochronnej warstewki na powierzchni stali polega na przemianie elektrochemicznej tej powierzchni w roztworach jednopodstawionych fosforanów metali ciężkich na elektrycznie izolującą fosforanową powłokę.

Znany jest sposób wytwarzania ochronnej warstewki na powierzchniach metali lub ich stopów przez ich zanurzenie w wodnym roztworze jednopodstawionego fosforanu zawierającego wolny kwas fosforowy. W roztworze takim na granicy faz metal-roztwór zachodzi zjawisko przesunięcia się równowagi chemicznej rozpuszczonej soli, umożliwiające otrzymanie soli dwu- lub trójpodstawionych nierozpuszczalnych w tym środowisku. Powstające nierozpuszczalne fosforany wytrącają się na powierzchni metalu, ściśle się z nim wiążąc.

Związanie fosforanowej warstwy z powierzchnią metalu ma charakter fizyczny przy czym powłoka przenika do międzykrystalicznych obszarów metalu. Zazębiające się nawzajem kryształki powłoki tworzą dużą ilość pustych przestrzeni międzykrystalicznych w postaci mikroporów, które nadają jej własności absorpcyjne i adhezyjne względem cieczy.

Znane roztwory do fosforanowania powolnego zawierają fosforan jednocynkowy, jednomanganowy lub jednożelazowy z dodatkiem określonej ilości kwasu fosforowego, niezbędnej do utrzymania w czasie fosforanowania odpowiedniego pH roztworu. Roztwory do fosforanowania przyspieszonego w podwyższonych temperaturach oprócz fosforanów zawierają specjalne substancje przyspieszające proces tworzenia się powłoki, którymi są związki o własnościach utleniających takie jak azotany, azotyny i chlorany, substancje redukujące takie jak siarczyny metali alkalicznych, sole kwasu podsiarkowego i fosforowego, formaldehyd, aldehyd benzoowy, hydroksyloamina i inne, sole metali szlachetniejszych od żelaza takie jak sole miedzi i niklu oraz różne związki organiczne.

Fosforanowe powłoki są dość porowate, dlatego nie stosuje się ich w takim stanie jako warstwy ochronnej, lecz dopiero po odpowiednim uszczelnieniu warstwą oleju, farby lub lakieru, która zwiększa ich odporność na działanie korozji.

Znany jest (polski opis patentowy nr 74 057) sposób wytwarzania powłok niskotarciowych na powierzchniach metali metodą fosforanowania, w którym fosforanujący roztwór zawiera związki chemiczne o strukturze krystalograficznej heksagonalnej warstwowej, takie jak dwusiarczek molibdenu, dwusiarczek wolframu, grafit i inne, lub dowolne kompozycje tych związków. Takie powłoki niskotarciowe charakteryzują się niskim współczynnikiem tarcia, bardzo wysoką odpornością na zużycie i korozję oraz są zdolne do pracy bez dodatkowego doprowadzania czynnika smarowego.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie tych wad, a zadaniem technicznym jest opracowanie procesu fosforanowania zapewniającego otrzymanie ochronnej powłoki o wysokiej mechanicznej odporności oraz odporności korozyjnej bez dodatkowego uszczelniania.

Sposób wytwarzania ochronnych powłok na powierzchniach metali i ich stopów według wynalazku polega na tym, że proces fosforanowania prowadzi się fosforanującym roztworem zawierającym proszek aluminium lub proszek stopu aluminium lub proszek tlenku aluminium o wymiarach ziarn od 0,1 do 100 mikrometrów albo dowolne kompozycje tych proszków. Tak otrzymane ochronne powłoki charakteryzują się odmiennymi właściwościami niż fosforanowe powłoki wytwarzane znanymi sposobami oraz dobrą odpornością na korozję bez dodatkowego uszczelniania. Struktura i wygląd powierzchni tych ochronnych powłok uzależniona jest od właściwości wprowadzonych do fosforanującego roztworu proszków. Powłoki te są szczególnie trwałe odporne na korozję i ścieranie spowodowane tarciem oraz gładkie i lśniące o metalicznej barwie.

Sposób wytwarzania ochronnych powłok według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady.

Przykład I. Odtłuszczony element stalowy preparuje się fosforanującym roztworem zawierającym:

Mn	— 9,2 g/l
P ₂ O ₅	— 27,1 g/l
NO ₃	— 4,0 g/l
Ni	— 0,22 g/l
Fe	— 1,6 g/l
proszek Al	— 5,0 g/l
H ₂ O	— 952,88 g/l

Proces fosforanowania prowadzi się w temperaturze 95°C przez okres 5 minut, mieszając fosforanujący roztwór. Aluminium wprowadza się do fosforanującego roztworu w postaci proszku o wymiarach ziarn od 2–60 mikronów. Tak preparowany element charakteryzuje się jasną metaliczną barwą, wysoką gładkością i odpornością na zużycie oraz dobrymi właściwościami antykorozyjnymi. Badania przeprowadzone na aparacie czterokulowym wykazały, że kulka stalowa z tak wytworzoną ochronną powłoką wytrzymuje obciążenie powyżej 200 kG, podczas gdy stalowa kulka bez preparacji zaciera się już przy obciążeniu 115 kG. Element z tak wytworzoną ochronną powłoką zanurzony w destylowanej wodzie na okres 250 godzin w temperaturze otoczenia, po wyjęciu nie wykazywał śladów korozji, natomiast taki sam stalowy element z ochronną powłoką wykonaną znaną metodą fosforanowania wykazywał punktowe ślady korozji.

Przykład II. Odtłuszczoną stalową kulkę preparuje się fosforanującym roztworem zawierającym:

Mn	— 9,2 g/l
P ₂ O ₅	— 27,1 g/l
NO ₃	— 4,0 g/l
Ni	— 0,22 g/l
Fe	— 1,6 g/l
proszek Al ₂ O ₃	— 10,0 g/l
H ₂ O	— 947,88 g/l

Proces fosforanowania prowadzi się w temperaturze 96°C przez okres 10 minut, mieszając fosforanujący roztwór. Tlenek aluminium wprowadza się do roztworu w postaci proszku o wymiarach 10–20 mikronów. Tak preparowana stalowa kulka charakteryzuje się wysoką odpornością na działanie korozji i dużą odpornością na procesy zużycia, o czym świadczą niżej podane wyniki badań stalowych kulek i stalowych kulek z tak utworzoną ochronną powłoką, dokonane na aparacie czterokulowym przy zastosowaniu oleju rafinowanego kwasowo o lepkości 40 cSt przy 50°C.

Rodzaj powierzchni	Obciążenie w kG, średnica skaz w mm					
	60 kG	80 kG	100 kG	120 kG	140 kG	160 kG
Kulka stalowa	1,93	2,59	2,82	zatarcie		
Kulka stalowa z ochronną powłoką	0,50	0,60	0,68	0,75	0,79	zatarcie

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ochronnych powłok metodą fosforanowania przez działanie solami kwasu fosforowego na powierzchnie metali lub ich stopów, z n a m i e n n y t y m, że proces fosforanowania prowadzi się fosforanującym roztworem zawierającym proszek aluminium lub proszek stopu aluminium lub proszek tlenku aluminium o wymiarach ziarn od 0,1 do 100 mikrometrów lub dowolne kompozycje tych proszków.