

(19)



(10)

LT 4252 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4252**

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 22/00**
C23C 22/07

(21) Paraiškos numeris: **96-176**

(22) Paraiškos padavimo data: **1996 12 18**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 08 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1997 12 29**

(72) Išradėjas:

Vytautas Jurgis Burokas, LT
Aldona Martušienė, LT

(73) Patent savininkas:

Chemijos institutas, A. Goštauto g. 9, 2600 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

Raimonda Algimanta Skutele, 23, Architektų g. 45-69, 2049 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas cheminių dangų gavimo būdai ir gali būti panaudotas metalų apdirbimo pramonėje, kur gaminiai iš plieno deformuojami tempimu. Šio būdo esmė yra tame, kad gaminius iš plieno nuriebalina, aktyvuoja rūgštyje ir morkia į silpnai rūgštų fosfatavimo tirpalą, kuriame yra cinko, nikelio, fosfato, nitrato jonų bei etilendiamintetraacto rūgšties natrio druskos, ir junginio, kuris suteikia dangoms antifrikcines savybes - natrio heksametafosfato. Gaminius dengia 7-10 minučių 45-50 °C temperatūroje ir esant tirpalo pH 2,0-2,4.

Išradimo objektas yra cheminių dangų gavimo būdas, būtent fosfatinių dangų gavimo būdas ant plieno paviršiaus ir gali būti panaudotas įvairiose pramonės srityse.

Yra žinomas fosfatinių dangų, palengvinančių šaltą deformaciją, gavimo būdas (VFR patentas Nr. 3543733, kl. C 23C 22/12, 1986 m.) iš tirpalo, kuriame yra cinko, fosfato, nitrato, nikelio jonų, taip pat hidroksilamino sulfato.

Šiuo būdu gauta danga palyginus yra stora ($25-60 \text{ g/m}^2$) ir tempiant gaminius iš plieno reikia panaudoti didelę jėgą ($80-85 \text{ kg/cm}^2$). Technologiniu požiūriu procesas neekonomiškas, aukšta dengimo temperatūra (82°C), didelės naudojamų medžiagų koncentracijos.

Yra žinomas fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas (buv. TSRS a.l. Nr. 1381196, kl. C 23C 11/08, 1988 m.) iš tirpalo, kuriame yra cinko, nikelio, fosfato, nitrato ir geležies (III) jonų. Proceso temperatūra $75-80^\circ\text{C}$, dengimo laikas 5-10 min.

Šiuo būdu gauta danga yra palyginus plona ($5-10 \text{ g/m}^2$), smulkiakristalinė, todėl nesugeria reikiamo tempimui natrio stearato kiekio. Natrio stearatas, kaip paviršiaus aktyvinanti medžiaga, reikalingas trinties sumažinimui tempiant plieno

gaminis. Jo nešiklis yra fosfatinė danga. Natrio stearato kiekis priklauso nuo to, koku būdu gauta fosfatinė danga, kokia jos struktūra, kristalų forma. Šiuo atveju fosfatinė danga sugeria 1,5-1,8 g/m² natrio stearato. To kiekio neužtenka ištempti plieno gaminius ir šie tempimo metu nutrūksta. Technologiniu požiūriu procesas neekonomiškas, nes aukšta dengimo temperatūra, be to, fosfatavimo tirpalas gana rūgštus, todėl nutirpsta daug plieno, o tai dar blogina ir pačias fosfatinių dangų antifrikcines savybes.

Dar žinomas fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas (buv. TSRS a.l. Nr. 1592394, kl. C 23C 22/13, 1980) iš tirpalo, kuriame yra cinko oksido, fosforo rūgšties, azoto rūgšties ir priedo "Efiroks-7K" (tai paviršiaus aktyvi medžiaga, susidedanti iš alkiletoksifosforo rūgščių ir sintanolio). Dengimo temperatūra 65±5 °C.

Šiuo būdu gautos dangos yra palyginus plonos (7-9 g/m²), tirpale didelė nitratų koncentracija, palyginus aukšta proceso temperatūra. Danga nepasižymi antifrikcinėmis savybėmis, nes yra palyginus minkšta. Tempiant plieno gaminius ~50%, šiuo būdu gauta fosfatinė danga nusitrina.

Artimiausias techninis sprendimas pagal esmę yra fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas (buv. TSRS a.l. Nr. 1458247, kl. C 23C 22/07, 1989) iš tirpalo, kuriame yra cinko, nikelio, vario, fosfato, nitrato jonų, o taip pat organinio junginio - lignino nitrato, kuris suteikia fosfatinėms dangoms antifrikcines savybes.

Šis fosfatinių dangų gavimo būdas technologiniu požiūriu neekonomiškas, nes palyginus aukšta temperatūra (70±5 °C), be to, didelė nitratų koncentracija, todėl gaunamos fosfatinės dangos per plonos. Jos nesugeria reikalingo natrio stearato kiekio, todėl negalima ištempti iš plieno gaminių 50%. Tempimo metu šiuo būdu fosfatuoti plieniniai dirbiniai nutrūksta.

Šio išradimo uždavinys - sukurti fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdą iš tirpalo, kuriame yra cinko monofosfato, leidžiantį ištempti plieninius dirbinius, naudojant palyginus nedidelę (mažiau negu 50 kg/cm²) spaudimo jėgą ir taip

apsaugoti gaminį nuo vibracijos, įkaitimo, nutrūkimo, o įrangą - presą nuo susidėvėjimo.

Kitas uždavinys - pagerinti proceso technologiškumą - t.y. gauti fosfatinės dangas ant plieno palyginus žemoje temperatūroje - 45-50 °C, per palyginus trumpą laiką - 5-10 min.

Išradimo esmė yra tame, kad gaminius iš plieno nuriebalina, aktyvuoja rūgštyje ir merkia į silpnai rūgštų fosfatavimo tirpalą, kuriame yra cinko, nikelio, fosfato, nitrato jonų, 0,5-1,0 g/l etilendiamintetraacto rūgšties natrio druskos (Trilonas B) ir junginio, kuris suteikia dangoms antifrikcines savybes - 0,2-0,5 g/l natrio heksametafosfato ir gaminius dengia esant 45-50 °C temperatūrai.

Siūlomas būdas yra technologiškesnis, nes fosfatinės dangos, kurių pagalba galima ištempti gaminius iš plieno 50%, gaunamos esant palyginus neaukštai proceso temperatūrai, per palyginus trumpą laiką, nenaudojant toksinių medžiagų, esant palyginus neaukštai medžiagų koncentracijai.

Šiuo būdu gautos fosfatinės dangos ant plieno paviršiaus yra 10-15 g/m² svorio, vidutinio kristalų dydžio, sugeria 2,8-3,3 g/m² natrio stearato. Heksametafosfatų pridėjimas įgalina gauti dangas su apvalių formų kristalais, tai yra leidžia ištempti gaminius iš plieno apie 50%. Be to dangos susiformuoja per palyginus trumpą laiką ir esant palyginus žemai dengimo temperatūrai.

Šiuo būdu gautos fosfatinės dangos ant plieno paviršiaus, lyginant su žinomais techniniais sprendimais padeda sumažinti energijos sąnaudas (žemesnė dengimo temperatūra), gauti reikiamo svorio ir apvalių formų kristalų dangas (nenusitrina tempiant plieno gaminius 50%).

Fosfatavimo tirpalą ruošia pagal siūlomą būdą nudruskintame vandenyje, ištirpinant receptūroje nurodytus medžiagų kiekius.

Cinko jonų šaltiniu gali būti cinko oksidas, cinko dihidrofosfatas, cinko nitratas; nikelio jonų šaltiniu - nikelio nitratas; fosfato jonų šaltiniu - fosforo rūgštis, cinko

fosfatas; nitrato jonų šaltiniu - azoto rūgštis, natrio, cinko nitratai; heksametafosfato jonų šaltiniu - natrio, kalio, amonio heksametafosfatai.

Toliau cheminiu ar elektrocheminiu būdu nuriebalintas ir aktyvuotas HCl tirpale (1:1) detales iš plieno merkia į silpnai rūgštų tirpalą, kurio pH 2,0-2,4 ir dengia 7-10 min., kai dengimo temperatūra 45-50 °C. Fosfatuotas detales ištraukia iš tirpalo, plauna vandeniu, džiovina šiltu oru ir merkia į 7% natrio stearato tirpalą.

Dangų savybes analizuoja praėjus 24 val. nuo padengimo. Duomenys pateikti lentelėje.

Dangos struktūros kristališkumą nustato vizualiai (x6 lupa): stambiakristalinė, vidutinio kristališkumo, smulkiakristalinė.

Dangų kristalų formą nustatoma mikroskopu ORIM-1 (Rusija): adatinės formos kristalai, nupjauto kūgio formos, apvalios ir žvynelių pavidalo (didinimas x500).

Dangų paviršiaus šiurkštumą matuoja su profilometru-profilografu tipas 252 (Rusija). Apskaičiuoja vidutinį aritmetinį šiurkštumą R_a (μm).

Slydimo pobūdį stebi tempiant plieno gaminį, paruoštą pagal prototipą ir pagal siūlomą būdą. Priklausomai nuo fosfatavimo būdo gaminys vibruoja, įkaista, slysta normaliai, susidaro dangos "banga", nutrūksta.

Dangų svorį (P_f , g/m^2) nustato 3 kartus sveriant pavyzdėlius:

- 1) prieš fosfatavimą,
- 2) po fosfatavimo,
- 3) nutirpinus fosfatinę dangą 25% CrO_3 tirpale.

Iš šių svėrimų apskaičiuoja ir nutirpusio dengimo metu plieno svorį (P_{Me} , g/m^2).

Susigėrusio natrio stearato svorį nustato sveriant pavyzdėlius:

- 1) po fosfatavimo,
- 2) palaikius 2 min 7% natrio stearato tirpale ir išdžiovinus.

Plieninių gaminių spaudimo jėga tempimo metu reguliuojama itališku presu (tipas 210), kuriame maksimalus slėgis 80 kg/cm^2 . Tempimo procesą spaudimo metu kontroliuoja dinamometras, kurio skaitinės reikšmės išreikštos atmosferomis. Jeigu fosfatinė danga pakankamo storio ($10\text{-}15 \text{ g/m}^2$) ir ji sugėrusi $\sim 3 \text{ g/m}^2$ natrio stearato, gaminyje iš plieno ištempiamas palyginus lengvai (normaliai), naudojant 45-50 atmosferų slėgį. Jei fosfatinė danga mažesnio svorio $< 10 \text{ g/m}^2$, tempimas vyksta žymiai sunkiau 60-80 atmosferų slėgyje. O jeigu danga smulkiakristalė, tai ištempti negalima, nes danga nusitrina, o gaminyje iš plieno nutrūksta.

Plieno paviršiaus padengimo tolygumas vertinamas vizualiai: paviršius padengtas lygiai, paviršius padengtas nelygiai.

Siūlomo būdo efektyvumui įvertinti buvo paruošti 8 pavyzdžiai, iš kurių vienas kontrolinis ir 7 pagal išradimą su skirtinga tirpalų koncentracija.

Kontrolinis pavyzdys

Nuriebalintas ir aktyvuotas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

ZnO	-	7,5
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	29,5
H ₃ PO ₄ (75%)	-	17,2
NaNO ₃	-	9,0
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	0,64
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	-	0,26
lignino nitratas	-	0,09

Tirpalo rūgštingumas pH 2,0, dengimo laikas 7 min., o dengimo temperatūra - 70 °C. Padengtas detales plauna vandeniu, džiovinama šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

1 pavyzdys

Paruoštas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	40
NaNO_3	-	16
$\text{H}_3\text{PO}_4(75\%)$	-	3,4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	0,5
etilendiamintetraacto		
rūgšties natrio druska	-	0,5

Tirpalo rūgštingumas pH 2,2, dengimo laikas 7 min., o dengimo temperatūra - 50 °C. Padengtas detales plauna vandeniu, džiovina šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

2 pavyzdys.

Paruoštas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	40
NaNO_3	-	16
$\text{H}_3\text{PO}_4(75\%)$	-	3,4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	0,5
etilendiamintetraacto		
rūgšties natrio druska	-	0,5
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	0,05

Tirpalo rūgštingumas pH 2,2, dengimo laikas 7 min., o dengimo temperatūra 50 °C. Padengtas detales plauna vandeniu, džiovina šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

3 pavyzdys.

Paruoštas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	40
NaNO_3	-	16
$\text{H}_3\text{PO}_4(75\%)$	-	3,4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	0,5

etilendiamintetraacto

rūgšties natrio druska - 0,5

$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - 0,1

Tirpalo rūgštingumas pH 2,2, dengimo laikas 7 min., o dengimo temperatūra 50 °C.

Padengtas detales plauna vandeniu, džiovinama šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

4 pavyzdys.

Paruoštas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 40

NaNO_3 - 16

$\text{H}_3\text{PO}_4(75\%)$ - 3,4

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,5

etilendiamintetraacto

rūgšties natrio druska - 0,5

$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - 0,3

Tirpalo rūgštingumas pH 2,2, dengimo laikas 7 min., o dengimo temperatūra 50 °C.

Padengtas detales plauna vandeniu, džiovinama šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

5 pavyzdys

Paruoštas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 40

NaNO_3 - 16

$\text{H}_3\text{PO}_4(75\%)$ - 3,4

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,5

etilendiamintetraacto

rūgšties natrio druska - 0,5

$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - 0,5

Tirpalo rūgštingumas pH 2,2, dengimo laikas 7 min., o dengimo temperatūra 50 °C.

Padengtas detales plauna vandeniu, džiovinama šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

6 pavyzdys

Paruoštas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	40
NaNO_3	-	16
$\text{H}_3\text{PO}_4(75\%)$	-	3,4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	0,5
etilendiamintetraacto		
rūgšties natrio druska	-	0,5
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	0,7

Tirpalo rūgštingumas pH 2,2, dengimo laikas 7 min., o dengimo temperatūra 50 °C.

Padengtas detales plauna vandeniu, džiovina šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

7 pavyzdys.

Paruoštas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

ZnO	-	11,0
$\text{H}_3\text{PO}_4(75\%)$	-	38,7
NaNO_3	-	16
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	0,5
etilendiamintetraacto		
rūgšties natrio druska	-	0,3
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	0,3

Tirpalo rūgštingumas pH 2,4, dengimo laikas 10 min., o dengimo temperatūra

45 °C. Padengtas detales plauna vandeniu, džiovina šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

8 pavyzdys.

Paruoštas detales iš plieno merkia į tirpalą, kuriame yra (g/l):

ZnO	-	3,2
H ₃ PO ₄ (75%)	-	38,7
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	28,3
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	0,5
etilendiamintetraacto		
rūgšties natrio druska	-	0,2
Na ₆ P ₆ O ₁₈ ·xH ₂ O	-	0,3

Tirpalo rūgštingumas pH 2,4, dengimo laikas 10 min., o dengimo temperatūra 45 °C. Padengtas detales plauna vandeniu, džiovina šiltu oru ir įmuilina 7% natrio stearato tirpalu.

Duomenys apie dangų savybes pateikti lentelėje.

Kaip matyti iš pateiktų lentelėje duomenų heksametafosfato koncentracija yra labai svarbus faktorius, turintis įtakos gaminių iš plieno tempimui. Kai natrio heksametafosfato koncentracija fosfatavimo tirpale yra 0,2-0,5 g/l, ant plieno gaminių paviršiaus susiformuoja vidutinio dydžio, apvalių formų kristalų fosfatinės dangos, kurios įgalina ištempti plieno gaminius 50%, panaudojant minimalią jėgą. Padidinus natrio heksametafosfato koncentraciją iki 0,7 g/l, susiformuoja blogos kokybės fosfatinė danga, susidaro taip vadinama "banga", kurios pasipriešinimas toks didelis, kad gaminys nutrūksta.

Išradimo apibrėžtis

Fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas, kai gaminius iš plieno nuriebalina, aktyvuoja rūgštyje ir merkia į silpnai rūgštų fosfatavimo tirpalą, kuriame yra cinko, nikelio, fosfato, nitrato jonų ir junginio, kuris suteikia fosfatinėms dangoms antifrikcines savybes, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į tirpalą įdeda 0,5-1,0 g/l etilendiamintetraacto rūgšties natrio druskos, o junginio, kuris suteikia dangoms antifrikcines savybes, šaltinis yra 0,2-0,5 g/l natrio heksametafosfatas ir gaminius dengia esant 45-50 °C temperatūrai.

Lentelė

Fosfatinių dangų savybės	Kontrolinis pavzdzys	Pavzdzžiai paruošti pagal siūlomą būdą						
		1	2	3	4	5	6	7
Dangos svoris, P_r , g/m ²	7,5	25,0	18,0	13,0	10,5	6,8	13,7	14,1
Nutirpusio plieno P_{Me} , svoris, g/m ²	5,0	5,0	3,5	3,2	2,7	2,5	3,6	3,8
Natrio stearato svoris, g/m ²	1,5	1,8	2,2	3,3	2,8	2,2	3,2	3,1
Struktūra	Smulkiakrist.	stambia- krist.	vid.krist.	vidutin	vidutin.	smulkia- krist.	vidutin.	vidutin.
Dangos šiurkštumas R_a , μ m	0,7	4,0	2,8	2,5	2,8	1,2	2,5	2,4
Kristalų forma	adatinė	adatinė	nupjauto kūgio	apvali	apvali	žvyneliai	apvali	apvali
Spaudimo jėga, atm.	>80	>80	73	50	70	>80	48	52
Slydimo pobūdis	nutrūksta	“banga”	vibracija	norma- lus	vibracija	nutrūksta	norma- lus	norma- lus