

Warszawa, dnia 2 maja 1951 r.

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY48d¹, 7/08

C 23f, 7/08

Nr 34111

Kl. 48 d, 4/01

The Walterisation Company Limited
(Croydon, Wielka Brytania)

**Kapielec do pokrywania powierzchni metalu ochronną powłoką fosforanową
oraz sposób wytwarzania tej kapieli**

Udzielono z mocą od dnia 2 lipca 1949 r.

Działanie na metal rozcieńczonym roztworem kwasu fosforowego lub fosforanu metalu w celu wytworzenia na powierzchni metalu warstwy, chroniącej tę powierzchnię przed korozją, jest znane. Zazwyczaj obrabia się w ten sposób żelazo, stal lub cynk, stosując przy tym rozcieńczony roztwór kwasu fosforowego z fosforanem żelaza, manganu lub cynku. Wytworzoną w ten sposób powłokę wiążą dobrze farby, emalie i lakiery, to też mają duże znaczenie w technice. Znane sposoby mają jednak tę wadę, że proces traktowania metalu roztworem trwa długo, niekiedy kilkanaście godzin. Usiłowania skrócenia tego okresu, polegające na dodawaniu do roztworu kwasu fosforowego fosforanów metali mniej zasadowych od metalu obrabianego, np. fosforanu miedzi, w przypadku obrabiania stali lub żelaza, pozwalają wprawdzie na skrócenie czasu obróbki, jednak nie dają całkowicie zadowalających wyników.

Obecnie stwierdzono, że znaczne skrócenie czasu wytwarzania powłoki fosforanowej o bardzo dobrych właściwościach można osiągnąć przez dodanie do roztworu, powodującego po-

wstawanie powłoki fosforanowej, nieznacznych ilości co najmniej dwóch metali, z których jeden jest bardziej, a drugi mniej zasadowy niż metal obrabiany.

Zgodnie z wynalazkiem powłokę, chroniącą metal lub stop metali przed korozją, można wytwarzać przez traktowanie metalu lub stopu metalu roztworem wodnym, zawierającym resztę kwasową kwasu fosforowego oraz małe ilości kationów co najmniej dwóch metali, z których jeden jest bardziej, a drugi mniej zasadowy niż metal obrabiany, przy czym całkowita ilość tych kationów nie przekracza 0,04 grama w litrze roztworu wodnego.

Zwyczajnie związków metali dodaje się w postaci fosforanów tych metali. Ponieważ jednak zgodnie z wynalazkiem stosuje się bardzo niewielkie ilości metali, można otrzymać zadowalające wyniki przy dodawaniu innych soli rozpuszczalnych, np. chlorków lub azotanów tych metali.

Według wynalazku stosuje się dodatek dwóch metali, jednak jeszcze lepsze wyniki osiąga się dodając trzy, cztery lub większą liczbę metali,

np. jeden bardziej i dwa mniej zasadowe, dwa bardziej i jeden mniej zasadowy lub dwa bardziej i dwa mniej zasadowe, niż metal obrabiany. Stwierdzono również, że wzajemny stosunek ilościowy dodawanych kationów oraz ich ogólna ilość, konieczna do otrzymania najlepszych wyników, zależne są od rodzaju stosowanych kationów zgodnie z niżej podanym opisem szczegółowym. Aczkolwiek nie opracowano jeszcze teoretycznego wyjaśnienia tego zagadnienia, to jednak wydaje się, że dodane metale działają w pewien sposób na napięcie na powierzchni obrabianego metalu.

Dla wyjaśnienia sposobu według wynalazku opisano poniżej skutki dodawania różnych ilości kationów cynku, kobaltu i niklu do stężonego roztworu fosforanu żelazawego, który następnie rozcieńczano 25-krotnie w celu otrzymania kąpieli do obróbki płytek stalowych.

Stwierdzono, że przy niezmiennym stężeniu kobaltu i niklu, wynoszącym odpowiednio 0,017 i 0,114 g/l i bez dodatku cynku czas obróbki, której zakończenie poznawano przez ustanie procesu wytwarzania gazu, wynosił około 45 minut. Jeżeli zaś do roztworu stężonego o wyżej podanej zawartości kobaltu i niklu dodano cynku w ilości 0,048 g/l, wówczas obróbka trwała tylko 15 minut. Gdy zaś stężenie cynku podwyższono do 0,168 g/l, to czas obróbki zwiększył się do 23 minut, a przy stężeniu cynku 0,480 g/l — zmniejszył się do 12 minut, przy czym dalsze zwiększanie stężenia cynku powodowało przedłużenie czasu trwania obróbki. Na wykresie krzywa zależności czasu obróbki od stężenia cynku posiada dwa różne minima przy stężeniu 0,048 g/l i 0,480 g/l.

Jeżeli stężenie cynku i kobaltu utrzymuje się niezmiennie, równe 0,048 g/l lub 0,017 g/l, a zmienia się stężenie niklu, wówczas obróbka bez dodatku niklu trwa około 1,5 godziny, z dodatkiem 0,074 g/l niklu — 18 minut, z dodatkiem 0,19 g/l niklu — 35 minut, a przy zawartości niklu 0,24 g/l — 18 minut. Dla porównania podaje się, że obróbka w kąpieli, zawierającej tylko fosforan żelazawy, trwa 2 godziny.

Podobne próby wykonane z roztworem, zawierającym niezmiennie ilości cynku 0,048 g/l i niklu 0,074 g/l przy zmiennych ilościach kobaltu, wykazały, że gdy zawartość kobaltu była równa zero, wówczas czas obróbki trwał 35 minut, gdy zaś zawartość kobaltu wynosiła 0,02 g/l, czas obróbki wynosił 15 minut oraz — 34 minuty, gdy roztwór zawierał 0,07 g/l kobaltu.

Z powyższego wynika, że najlepsze wyniki osiągnęto, gdy zawartość cynku, kobaltu i niklu w roztworze stężonym wynosiła odpowiednio 0,048 g/l, 0,017 g/l i 0,074 g/l, czyli gdy po rozcieńcze-

niu 25-krotnym stężenie w kąpieli fosforanowej było odpowiednio 0,00192 g/l, 0,00068 g/l i 0,00296 g/l. Odpowiada to w przybliżeniu stosunkowi atomowemu 3 : 2 : 6. Jeżeli stosunek ten zostaje zachowany, lecz ilości podwojone, wówczas czas obróbki przedłuża się, co dowodzi, że przebieg procesu jest funkcją stężenia trzech metali, a nie tylko ich wzajemnego stosunku. Korzystne wyniki dodawania tych niewielkich ilości w porównaniu ze sposobami znanymi, według których stosowano dodatki w ilościach znacznie większych, uwidoczniają się jaskrawo w przypadku jonów glinowych. Np. dodatek 0,00076 g/l glinu do kąpieli, zawierającej 0,00068 g/l kobaltu i 0,00296 g/l niklu, powoduje skrócenie czasu obróbki o 29%, podczas gdy odpowiedni dodatek 0,076 g/l glinu do tej samej kąpieli powoduje całkowite przerwanie procesu wytwarzania warstwy fosforanowej przylegającej do metalu.

Aczkolwiek nie można ściśle ustalić dolnej granicy ilości jonów metalicznych, jaką zgodnie z wynalazkiem należy dodać do kąpieli fosforanowej, to jednak stwierdzić można, że ilości te są bardzo niewielkie, znacznie mniejsze od ilości różnych substancji dodawanych zgodnie ze sposobami znanymi. Natomiast górna granica ilości jonów metalicznych, które zgodnie z wynalazkiem należy dodać do roztworu stężonego, wynosi mniej niż 1 g/l, a korzystnie mniej niż 0,5 g/l. Po dwudziestopięciokrotnym rozcieńczeniu roztworu stężonego odpowiednia granica dla kąpieli wynosi 0,04 lub 0,02 g/l. Ogólnie biorąc całkowita ilość dodanego metalu wynosi korzystnie od 0,003 do 0,01 g/l kąpieli, a np. przy stosowaniu cynku, kobaltu i niklu ilość ta wynosi od 0,10 do 0,15 g/l roztworu stężonego, czyli 0,04 do 0,06 g/l kąpieli.

Wykonano również szereg prób, w których zamiast cynku, jako metalu bardziej zasadowego od obrabianego, stosowano równoważnik cząsteczkowy magnezu, glinu, baru, strontu, wapnia i chromu.

Osiągnięto wprowadzić w ten sposób pewne korzyści, jednak skrócenie czasu obróbki było w tym przypadku nie tak znaczne, jak przy stosowaniu metali poprzednio podanych. Tak np. stwierdzono, że dodatek połowy równoważnika cząsteczkowego magnezu daje lepsze wyniki niż dodatek całego równoważnika, co z kolei jest skuteczniejsze niż dodatek dwu równoważników. Innymi słowy dodatek do litra stężonego roztworu 0,017 g kobaltu, 0,074 g niklu i 0,009 g magnezu był bardziej skuteczny niż gdy stężenie magnezu było 0,018 g/l, co z kolei dawało lepszy wynik niż przy stężeniu magnezu 0,036 g/l.

Możliwa rzec, że najlepszy względny stosunek i bezwzględne stężenie dla każdej kombinacji

jonów metalicznych w roztworze, jest funkcją ruchliwości tych jonów oraz łatwości ich adsorbowania przez warstwę fosforanu. Dokładnych danych w tej sprawie dotychczas jednak nie uzyskano,

Badania przeprowadzone wykazały również, że zastąpienie cynku równoważnymi ilościami amonu, sodu lub potasu nie ma zasadniczo wpływu na czas trwania obróbki. Zaobserwowano niewielkie skrócenie tego czasu, lecz leżało ono w granicach błędu doświadczalnego. Zgodnie z tym stosowanie metali alkalicznych nie wchodzi w zakres wynalazku niniejszego.

Do uzasadnienia twierdzenia, że dla istoty wynalazku zasadnicze jest stosowanie co najmniej jednego metalu bardziej i jednego metalu mniej zasadowego, niż metal traktowany, wykonano szereg doświadczeń, określających wpływ dodatków małych ilości kationów jednego z wspomnianych metali bardziej zasadowych. Tak np. do kąpeli zawierającej fosforan żelazawy dodawano w różnych kombinacjach i stosunkach metali tylko bardziej zasadowych, jak cynk, wapń, mangan i magnez, przy czym jednak w żadnym przypadku nie stwierdzono wyraźnej zmiany czasu trwania procesu.

Korzyści, jakie można osiągnąć zgodnie z wynalazkiem, widoczne są z poniższych przykładów, w których stosowano kąpiel, przygotowaną ze stężonego roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie 150 g fosforanu żelazawego i 15 g opilek żelaznych w 200 cm³ stężonego kwasu fosforowego i 800 cm³ wody. Roztwór ten rozcieńczono tak, aby otrzymać roztwór, którego 10 cm³ zobojętniane wobec fenoloftaleiny zużywało 20 cm³ decynormalnego roztworu wodorotlenku sodowego. Płytki polerowanej stali walcowanej na zimno czyszczono i zanurzano w kąpeli o temperaturze 98°C.

Przykład I. Opisaną wyżej kąpiel stosowano bez dodatków. Czas wytwarzania powłoki, określony przez ustanie wywiązywania się wodoru, wynosił 114 minut.

Przykład II. Do opisanego wyżej stężonego roztworu przed rozcieńczeniem dodano 0,047 g/l kationu cynku i 0,074 g/l kationu niklu. Czas wytwarzania powłoki wynosił 48 minut, to jest 42% czasu według przykładu I.

Przykład III. Do stężonego roztworu dodano 0,047 g/l cynku, 0,074 g/l niklu i 0,025 g/l kobaltu. Czas trwania procesu zmniejszył się do 30 minut, to jest wyniósł tylko 26,2% czasu według przykładu I.

Przykład IV. Do roztworu stosowanego według przykładu III dodano ponadto 0,018 g/l magnezu. Czas trwania procesu wyniósł 24 minuty, czyli 21% czasu według przykładu I.

Wykaz roztworów, które zgodnie z wynikami doświadczeń pozwalają na skrócenie czasu trwania procesu do około 1/3 czasu koniecznego przy stosowaniu roztworu typowego bez dodatków, jest podany poniżej, przy czym podano również w g/l ilości jonów metali, które należy dodawać do roztworu. W przypadku metali bardziej elektrododatnich niż żelazo stosowano znak +, a w przypadku metali bardziej elektroujemnych niż żelazo stosowano znak —.

Podano również całkowitą ilość dodanych jonów metali.

Roztwór A.	0,048 g cynku	(+)	0,122 g
	0,074 g niklu	(—)	
Roztwór B.	0,048 g cynku	(+)	0,139 g
	0,017 g kobaltu	(—)	
	0,074 g niklu	(—)	0,100 g
Roztwór C.	0,009 g magnezu	(+)	
	0,017 g kobaltu	(—)	0,118 g
	0,074 g niklu	(—)	
Roztwór D.	0,019 g glinu	(+)	0,262 g
	0,025 g kobaltu	(—)	
	0,074 g niklu	(—)	0,0775 g
Roztwór E.	0,048 g cynku	(+)	
	0,175 g ołowiu	(—)	0,197 g
	0,0393 g miedzi	(—)	
Roztwór F.	0,0169 g cynku	(+)	0,154 g
	0,0183 g niklu	(—)	
	0,0030 g kobaltu	(—)	0,120 g
	0,0393 g miedzi	(—)	
Roztwór G.	0,098 g baru	(+)	0,232 g
	0,074 g niklu	(—)	
	0,025 g kobaltu	(—)	0,140 g
Roztwór H.	0,063 g strontu	(+)	
	0,017 g kobaltu	(—)	0,130 g
	0,074 g niklu	(—)	
Roztwór I.	0,029 g wapnia	(+)	0,175 g
	0,017 g kobaltu	(—)	
	0,074 g niklu	(—)	0,165 g
Roztwór J.	0,018 g magnezu	(+)	
	0,175 g ołowiu	(—)	0,140 g
	0,0393 g miedzi	(—)	
Roztwór K.	0,041 g manganu	(+)	0,130 g
	0,025 g kobaltu	(—)	
	0,074 g niklu	(—)	0,175 g
Roztwór L.	0,039 g chromu	(+)	
	0,017 g kobaltu	(—)	0,165 g
	0,074 g niklu	(—)	
Roztwór M.	0,047 g cynku	(+)	0,165 g
	0,029 g wapnia	(+)	
	0,074 g niklu	(—)	0,165 g
	0,025 g kobaltu	(—)	
Roztwór N.	0,048 g cynku	(+)	0,165 g
	0,018 g magnezu	(+)	
	0,074 g niklu	(—)	0,165 g
	0,025 g kobaltu	(—)	

Z powyższego wynika, że najkorzystniejszy jest taki dodatek jonów metalu, aby stężenie w roztworze przed rozcieńczeniem było od około 0,075 do około 0,25 g/l, co po około 25-krotnym rozcieńczeniu odpowiada stężeniu w kąpeli od 0,003 — 0,01 g/l. Za górną granicę uważa się w roztworze stężonym 1 g/l, a korzystnie nie więcej niż 0,5 g/l, zaś w kąpeli odpowiednio 0,04 lub 0,02 g/l.

Zgodnie z wynalazkiem nie stosuje się dodatku metali alkalicznych nie tylko dlatego, że nie dają skrócenia czasu trwania procesu, ale i dlatego, że mogłyby strącać niektóre metale dodane do roztworu. Również z uwagi na powstawanie osadów nie należy stosować, miedzi lub innych metali z drugiej grupy według schematu analizy jakościowej, jeżeli w kąpeli fosforanowej znajduje się siarkowodór.

Kwasowość kąpeli winna być taka, by do zobojętnienia 10 cm³ wobec fenoloftaleiny zużywało się 30 cm³ decynormalnego roztworu wodorotlenku sodowego. Jako dolną granicę można tu przyjąć kwasowość 6 — 7,5-krotnie mniejszą od wyżej podanej. Można jednak stosować również kąpiele o innej kwasowości, dostosowując dodatki tak, aby całkowita ilość dodanego metalu była utrzymana w wyżej podanych granicach. W roztworach stężonych stosunek składników jest oczywiście taki, jak w kąpeli, przy czym jako typowe przyjmuje się rozcieńczenie 25-krotnie. Możliwe są jednak oczywiście i inne stopnie rozcieńczenia.

Przedmiot wynalazku opisano w odniesieniu do kąpeli zawierającej fosforan żelazawy, jednak dobre wyniki otrzymuje się również stosując kąpiel z fosforanem cynku i fosforanem manganu. Tak np. dodatek metali ziem alkalicznych, zwłaszcza wapnia, wraz z kobaltem i niklem (porównaj roztwór 1) do kąpeli zawierającej fosforan cynku, okazał się najbardziej skutecznym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kąpiel do pokrywania powierzchni metalu ochronną powłoką fosforanową, znamienna tym, że składa się z wodnego roztworu, zawierającego resztę kwasową kwasu fosforowego i niewielkie ilości kationów co najmniej dwóch metali nie będących metalami alkalicznymi, z których jeden jest bardziej, a drugi mniej zasadowy niż metal obrabiany, przy czym stężenie wymienionych kationów nie przekracza 0,04 g/l kąpeli, a korzystnie wynosi 0,003 do 0,01 g/l kąpeli.
2. Kąpiel według zastrz. 1, znamienna tym, że jako metal bardziej zasadowy zawiera co najmniej jeden z metali takich, jak cynk, mangan, glin, bar, stront, mangan, wapń lub chrom, a jako metal mniej zasadowy zawiera co najmniej jeden z metali takich, jak nikiel, kobalt, ołów lub miedź.
3. Sposób wytwarzania kąpeli według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że kationów metali dodaje się do stężonego roztworu, który następnie rozcieńcza się w przybliżeniu 25-krotnie.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jony metali wprowadza się w postaci fosforanów metali lub innych rozpuszczalnych w wodzie soli tych metali.
5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że stosuje się stężony roztwór wodny fosforanu żelazawego przygotowany przy dodatku żelaza i kwasu fosforowego.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że kwasowość kąpeli dobiera się tak, by na zobojętnienie 10 cm³ tej kąpeli wobec fenoloftaleiny zużywało się 30 cm³ decynormalnego roztworu wodorotlenku sodowego.

The Walterisation
Company Limited
Zastępca: inż. Jerzy Hanke
rzecznik patentowy