

公告本

303392

申請日期	84. 1. 5.	
案 號	84100041	
類 別	C73C12/82	Int. Cl.

A4
C4

303392

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	氧化鐵類金屬以改善其抗腐蝕性之以鹼金屬硝酸鹽為主之鹽浴組合物
	英 文	SALT BATH COMPOSITION BASED ON ALKALI NITRATES FOR OXIDIZING FERROUS METAL TO IMPROVE ITS CORROSION RESISTANCE
二、發明人	姓 名	1. 珍-保羅·泰瑞德 2. 菲利浦·毛林-彼瑞 3. 丹尼爾·薇薇安妮
	國 籍	均法國
住、居所	住、居所	1. 法國聖-艾坦市艾坦波生路10號 2. 法國聖馬瑟林恩佛瑞斯市安東都帕路17號 3. 法國梅吉市都雷姆比央路10號
	三、申請人	姓 名 (名稱)
代 表 人	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國安德瑞克斯伯希恩市南工業區班尼佛納倫市
姓 名	代 表 人 姓 名	簡·波提

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

303392

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

法 國 (地區) 申請專利，申請日期：1994.2.9. 案號：94 01448 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之背景發明之領域

本發明係關於一種鹽浴組合物，用於鐵類金屬零件，包括氮化物的零件之表面氧化處理，似增加其抗腐蝕性，該處理在溫度320°C與550°C之間進行，組合物至少包括硝酸鹽陰離子、鈉陽離子及適當鉀鹼性陽離子。

習知技藝之說明

含有鹼金屬硝酸鹽之鹽浴長期以來被用以處理鐵類金屬零件，包括事先氮化之零件，藉形成磁鐵礦 Fe_3O_4 層來增加其抗腐蝕性以保護下層之鐵。

文件FR-A-2463821說明一種藉浸漬零件於含有氫氧化鈉及鉀與2-20重量%。此等鹼金屬之硝酸鹽之熔融鹽浴內歷15分鐘與50分鐘之間而處理氮化物的鐵類金屬零件之方法。所用之溫度為250°C與450°C之間。以此方式處理之零件之抗腐蝕性較僅被氮化處理之零件者大得多。

文件FR-A-2525637說明相同之方法，特別用於鐵類金屬零件(包含硫)，如已被氮化於含有含硫物質之浴中之零件。氧化浴包含鈉及鉀陽離子與硝酸鹽及羥基陰離子。其較好包含碳酸鹽陰離子及0.5%~15%氧化鹼金屬鹽，其相對於氫參考電極之氧還原電位為低於或等於-1伏特，如重鉻酸鹽。將氧化氣體吹入浴中，而不溶性粒子於浴中之濃度保持在低於3重量%。此可產生良好抗腐蝕性(在鹽噴試驗中為250小時)而不會劣化耐磨耗性及疲勞性，在乾摩擦之狀況下，在耐磨損性方面有改良。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

然而，頃發現此性能無法被達到具有所需之可靠性及再製性以配合工業需求。性能之變易在實驗室內相當細緻。對工業規模上實施之處理其變成大得多。當大量小零件被"大批"處理或具有缺點表面之零件被處理時，其特別值得注意：斷裂區如擠壓或打孔毛邊、捲曲或彎曲摺痕及熔接不均勻性皆為缺點之來源，因而具有腐蝕性。

對零件諸如起重機或氣門活塞桿及汽車擋風玻璃雨刷及起動馬達軸而言，對腐蝕之耐無規性完全無法接受。對此問題之解決方式多年來一直為重複更新浴，在需要時，依照多少所得之畸形結果。此解決方式無法令人滿意，特別因為前述工業需求。

浴成份(氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、重鉻酸鹽)之比例可改變以改良可靠性及抗腐蝕性。發明人之研究顯示為了達到優異抗腐蝕性(即，在腐蝕之痕量之第一外觀前，暴露至鹽超過400小時)，零件之表面必須為均勻深黑色，通常形成具有良好結晶次序之磁鐵礦 Fe_3O_4 層。同時，在相對於飽和甘汞電極之30g/l NaCl溶液內之腐蝕電位應為1000mV~1300mV，顯示完全鈍化。

須注意氧化鹽(如重鉻酸鹽)之氧還原電位與所欲腐蝕電位間之相互關係。

然而，如要維持效率時，含有鹼金屬氫氧化物、硝酸鹽、碳酸鹽及重鉻酸鹽或高錳酸鹽之浴需要浴組合物之時常試驗及對特定零件之操作狀況之調整。又，由於試劑之消耗浴之組合物之改質、由於先前處理及污物與浴組份之反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

應殘餘物在零件上之污染、浴組份與自浴除去之零件之截留及浴中氫氧化物與二氧化碳於大氣中之反應，性能會變易；此等性能之變易會發生，即使浴組合物之定期調整亦然。在特定應用中，強氧化劑(重鉻酸鹽)之濃度相當重要。

浴與碳酸鹽由於氫化浴氰酸鹽之氧化之富集及二氧化碳自大氣之吸收導致碳酸鹽之沈澱，其會在浴之底部形成污泥。此污泥之去除會帶走浴之主要組份。

本發明係關於氧化以鹼土金屬硝酸鹽為主之浴組合物，其具有可靠及重複性氧化能力。

發明之概述

本發明係提供一種鹽浴組合物，用於鐵類金屬零件，包括氫化物的零件之表面氧化處理，以增加其抗腐蝕性，該處理在溫度 320°C 與 550°C 之間進行，組合物至少包括硝酸鹽陰離子、鈉陽離子及適當鉀鹼性陽離子，其特徵為，其包括鋰陽離子，取代鈉或鉀陽離子，以相對於浴之質量之重量比在 0.1% 與 5% 之間。

發明人發現以上述比例取代鈉及可能鉀之鋰意外地導致浴在鐵類金屬零件上形成均勻黑色之磁鐵礦層，處理過零件之腐蝕電位系統地至少為 1000mV ，甚至對於由很難氧化處理之材料製成之零件如氮化的鑄鐵亦然。

須知，鹼金屬之化學性極為類似，結果熟悉此技藝之人士通常認為鹼金屬可被互相取代，以適合環境如可得性、成本、純度或安定性。在鹽浴中，陽離子之組合時常被選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

擇成，使混合物具有相當低熔點及充分低黏度(在浴之工作溫度下)。

發明人尚未能確實闡述物理-化學機理，其在依照本發明之浴中導致有規則晶體及完全不可滲透性磁鐵礦層之形成，如由零件表面之均勻黑色外觀及腐蝕電位所示。

然而，根據所得結果，發明人懷疑鋰之小原子半徑會扮演決定性角色。已知，由於其小原子半徑，鋰可穿入磁鐵礦之結晶晶格中，以形成結晶 $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，其具有清楚界定及恒定的結晶晶格參數。因此，當磁鐵礦形成時，鋰陽離子可安定化磁鐵礦之結晶晶格。

鋰之濃度較好在 0.5 與 1.75 重量% 之間；在此值之範圍內抗腐蝕性為最可靠及最可再製。

除了硝酸鹽陰離子與碳酸鹽及羥基陰離子以外，於與鹼金屬陽離子之化學計量平衡中，較佳之浴組合物包含碳酸鹽 CO_3^{2-} 、硝酸鹽 NO_3^- 及羥基 OH^- 陰離子之重量比相對於浴之活性或液態質量為在下列百分比範圍內：

$$8.5 \leq \text{CO}_3^{2-} \leq 26$$

$$15 \leq \text{NO}_3^- \leq 41.5$$

$$4.7 \leq \text{OH}^- \leq 21.5$$

此等限制已被實驗決定以在操作溫度下提供適當黏度，在還原劑之存在下非控制性反應之低可能性，而容許陽離子之可能相對濃度。

上述組合物較佳包含相當重量比之鉀。

發明人亦發現，鋰於含有硝酸鹽、羥基及碳酸鹽陰離子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

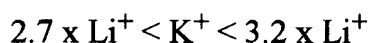
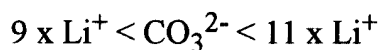
訂

五、發明說明(5)

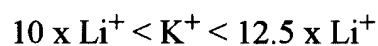
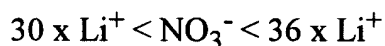
之浴中之存在可減少由碳酸鹽之沈澱所形成之污泥量。若鋰及鉀陽離子與碳酸鹽或硝酸鹽陰離子之濃度實質上等於三元鹼(鈉、鉀及鋰)硝酸鹽或碳酸鹽共晶體時，此項效果出現特別顯著。

由於鋰之濃度已被決定以形成有規律之結晶磁鐵礦層，碳酸鹽或硝酸鹽陰離子及鉀陽離子之濃度相關於鋰濃度如下：

對碳酸鹽共晶體：



對硝酸鹽共晶體：



在所有情況下，鈉濃度為化學計量者。

本發明之特徵及優點由下列實例所示之說明當可更加明白。

發明之詳細說明實例 1

氧化鹽浴係藉溶化 365kg 硝酸鈉、365kg 氫氧化鈉、90kg 碳酸鈉、90kg 碳酸鉀及 90kg 碳酸鋰之混合物並將混合物加熱至 450°C 而製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

因此，百分比離子濃度如下：

陰離子		陽離子	
NO_3^-	26.6	Na^+	34.7
CO_3^{2-}	16.3	K^+	5.1
OH^-	15.6	Li^+	1.7

事先硫氮化之非合金 0.38% 碳鋼試驗片，如文件 FR-A-2171993 及 FR-A-2271307 所揭示(在 570°C 下於包含 37% 氟酸鹽陰離子及 17% 碳酸鹽陰離子之鹽浴中浸漬 90 分鐘，陽離子為 K^+ ， Na^+ 及 Li^+ ，該浴亦包含 10ppm~15ppm S^{2-} 離子)於此浴內被處理 5 分鐘。

處理過試驗片具有特別均勻及裝飾性黑色。由 X 射線衍射之試驗片之結晶學的分析顯示存在之多數物質為磁鐵礦 Fe_3O_4 ；有次要比例之混合氧化物 $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

在使用伏安分析對充氧的 30g/l NaCl 溶液之電化腐蝕試驗中，依照評估氧化鹽浴處理之品質所收集之技術資料，相對於飽和甘汞電極測定之腐蝕電位為 1000mV~1300mV，顯示零件之全部鈍化。

須知測定之電位 1000mV~1300mV 事實上對應於 NaCl 溶液之固有氧化電位；若其至少高達試驗溶液之氧化電位時，則無法測定真實腐蝕電位。

每日使用供生產之本發明之鹽浴之每週洗滌以除去沈積在坩堝底部之污泥，可除去 70kg 含有 60 重量% 碳酸鹽之鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

。

須知鈉、鉀及鋰之碳酸鹽之三元共晶體具有組合物為 33.2% Na_2CO_3 ，34.8% K_2CO_3 及 32% Li_2CO_3 。碳酸鹽於浴中之組合物(各為 33.3%)極接近共晶體者。

比較試驗例

二實驗浴未溶混任何鋰。

第一浴包含 330kg 硝酸鈉、330kg 氫氧化鈉、330kg 碳酸鈉及 10kg 重鉻酸鈉，提供下列百分比離子濃度：

陰離子		陽離子	
NO_3^-	24.1	Na^+	42.3
OH^-	14		
CO_3^{2-}	18.8		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.8		

第二浴包含 150kg 硝酸鈉、530kg 氫氧化鈉及 320kg 碳酸鈉，即，百分比離子組合物：

陰離子		陽離子	
NO_3^-	11	Na^+	48.3
OH^-	22.5		
CO_3^{2-}	18.2		

五、發明說明(8)

處理條件(溫度 450°C，期間 5 分鐘)如同第一實例。其結果如下：

所有處理過之試驗片皆覆蓋有黑色層之磁鐵礦 Fe_3O_4 。

在第一比較浴中處理之試驗片為均勻黑色；其腐蝕電位在 1000mV 與 1300mV 之間，自其可下結論的是，氧化層為鈍性。

第二比較浴中處理之試驗片主要為黑色，有些顯示棕色部份。腐蝕電位在 250mV 與 1300mV 之間。可下結論的是，磁鐵礦層之品質隨各試驗片而不同，以及第二比較浴不會提供充分可靠性。

每日使用供生產之二實驗浴之每週洗滌可除去大約 150kg 含有大約 60% 碳酸鹽之污泥。

由機械及摩擦性之觀點而言，實例 1 之浴及第一比較浴可得完全相等之結果。

實例 2

自 365kg NaOH、270kg Na_2CO_3 、62kg NaNO_3 、277kg KNO_3 及 76kg LiNO_3 製得氧化鹽浴。以 14.9% NaNO_3 、66.8% KNO_3 及 18.3% LiNO_3 之比例，在三個鹼性陽離子之間分開硝酸鹽，實質上相等於三元共晶體。相對應百分比離子濃度(依重量)如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明(9)

陰離子		陽離子	
NO_3^-	28.2	Na^+	34.3
CO_3^{2-}	15.4	K^+	10.8
OH^-	15.5	Li^+	0.77

使用如實例1及比較例相同條件於此浴內處理氮化鑄鐵試驗片。處理過試驗片為均勻地黑色，表面層主要為磁鐵礦 Fe_3O_4 ，腐蝕電位為1000mV~1300mV。

在上述第一及第二比較浴中處理類似氮化鑄鐵試驗片，其為不規則紅棕色。X射線衍射分析顯示表面層主要為磁鐵礦，X射線衍射光譜顯示與磁鐵礦之標準(ASTM)光譜比較時，其為異常。

實例2含有0.77%鋰及每日使用供生產之浴之每週洗滌可除去約80kg污泥。

實例3

製備僅含碳酸鹽陰離子之二個實驗浴。浴A包含48.5% KNO_3 ，39.5% NaNO_3 及12% LiNO_3 ，具有下列百分比離子濃度

:

陰離子		陽離子	
NO_3^-	70.3	Na^+	13.1
		K^+	15.4
		Li^+	1.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明 (10)

製備含有 55% NaNO_3 及 45% KNO_3 之比較浴 B，即，下列離子百分比：

陰離子		陽離子	
NO_3^-	67.6	Na^+	14.9
		K^+	17.5

在此等浴中處理氮化的鑄鐵試驗片 (在 400°C 下浸漬 15 分鐘)。

浴 A 中處理之試驗片皆具深黑色表面層。浴 B 中處理之試驗片具有灰色表面層及棕色明亮部份。

在浴 A 中處理之試驗片之情況下，以先前相同方式測定之腐蝕電位之範圍為 $1000\text{mV}\sim 1300\text{mV}$ ，而在浴 B 中處理者之情況下，其範圍為 $300\text{mV}\sim 900\text{mV}$ ，對其抗腐蝕性具有預期結果。

須知對應於實例 2 及 3 之比較例證實保護氮化鑄鐵對抗腐蝕之已知困難性，並證實本發明之浴之效率。

參照實例 3，處理之零件必須具有所有自小心除去之氮化浴之殘餘物之痕量，因為純硝酸鹽浴容易與還原物質接觸時強烈地反應。

參照碳酸鹽污泥於包含氫氧化物、硝酸鹽及碳酸鹽之浴中之減少形成，可發現污泥形成之減少，在若硝酸鹽或碳酸鹽陰離子之濃度 (依重量) 連同鉀及鋰陽離子之濃度對應於陰離子與 Na^+ 、 K^+ 及 Li^+ 陽離子之三元共晶體之浴中之存在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

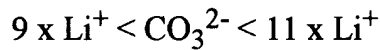
訂

五、發明說明(11)

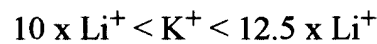
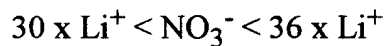
時，其出現為最適合。

關於有規律結晶磁鐵礦層之形成之效率端視鋰之濃度(依重量)而定，獲得二種功效之最適組合之規則為選擇適於形成保護性磁鐵礦層之鋰濃度，然後，根據此濃度，自該陰離子之三元共晶組合物決定鉀及碳酸鹽或硝酸鹽陰離子之濃度。

因此，對碳酸鹽陰離子：



對硝酸鹽陰離子：



當然，在所有情況下，鈉陰離子會為超過三元共晶體之組合物，因為除了共晶體考慮之陰離子以外之陰離子之存在且因為浴必須為化學計量之平衡。

不用說本發明不限於所述實例，且在所請求專利之範圍內可對其作各種改變。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 氧化鐵類金屬以改善其抗腐蝕性之以鹼金屬硝酸鹽) 為主之鹽浴組合物

一種鹽浴組合物，適於在鐵類金屬零件，包括氮化的鐵類金屬零件之表面上形成一磁鐵礦 Fe_3O_4 層，以保護下層鐵對抗腐蝕。此層為不可滲透性且具有良好結晶次序，如深黑色所示，及大於1000mV之腐蝕電位。組合物至少包括硝酸鹽陰離子與鈉及鋰陽離子，後者相對於浴之重量比在0.1%與5%之間，較佳在0.5%與1.75%之間。較佳的組合物包含鈉、鉀及鋰陽離子與硝酸鹽、碳酸鹽及羥基陰離子，在下列百分比範圍內：

英文發明摘要(發明之名稱： SALT BATH COMPOSITION BASED ON ALKALI NITRATES FOR OXIDIZING FERROUS METAL TO IMPROVE ITS CORROSION RESISTANCE)

A salt bath composition is adapted to form a layer of magnetite Fe_3O_4 on the surface of ferrous metal parts, including nitrated ferrous metal parts, to protect the underlying iron against corrosion. This layer is impermeable and of good crystalline order, as indicated by a deep black color and a corrosion potential greater than 1 000 mV. The composition includes at least nitrate anions and sodium and lithium cations, the latter in a proportion by weight relative to the bath between 0.1% and 5%, preferably between 0.5% and 1.75%. Preferred compositions contain sodium, potassium and lithium cations and nitrate, carbonate and hydroxyl anions, within the following percentage ranges:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

$$8.5 \leq \text{CO}_3^{2-} \leq 26$$

$$15 \leq \text{NO}_3^- \leq 41.5$$

$$4.7 \leq \text{OH}^- \leq 21.5$$

除了氧化處理之特殊可靠性以外，與鈉及鉀相關之鋰及硝酸鹽或碳酸鹽陰離子之存在可減少含碳酸鹽之污泥於浴中之形成，可能因為組合物形成具有低熔點之硝酸鹽或碳酸鹽之三元混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

$$8.5 \leq \text{CO}_3^{2-} \leq 26$$

$$15 \leq \text{NO}_3^- \leq 41.5$$

$$4.7 \leq \text{OH}^- \leq 21.5$$

Apart from the exceptional reliability of the oxidation treatment, the presence of lithium associated with the sodium and the potassium and with the nitrate or carbonate anions reduces the formation of carbonate-containing sludge in the bath, probably because the composition forms ternary mixtures of nitrate or carbonate with a low melting point.

訂

線

六、申請專利範圍

公告本

修正
本訂於8月2日
補充

1. 一種鹽浴組合物，用於鐵類金屬零件，包括氮化鐵類金屬零件之表面氧化處理，以增加其抗腐蝕性，該處理在溫度320°C與550°C之間進行至少5分鐘，組合物至少包括硝酸鹽陰離子、鈉陽離子及適當鉀鹼性陽離子，及以鋰陽離子取代鈉或鉀陽離子，其相對於浴之質量為0.1重量%與5重量%比例之間。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該處理時間係5至20分鐘間。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中鋰陽離子之濃度為0.5重量%與1.75重量%之間。
4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其包含硝酸鹽陰離子、碳酸鹽及羥基陰離子，於與鹼金屬陽離子之化學計量平衡中，碳酸鹽陰離子 CO_3^{2-} 、硝酸鹽 NO_3^- 陰離子及羥基 OH^- 陰離子之重量比相對於浴之活性或液態質量為下列百分比範圍內：

$$8.5 \leq \text{CO}_3^{2-} \leq 26$$

$$15 \leq \text{NO}_3^- \leq 41.5$$

$$4.7 \leq \text{OH}^- \leq 21.5$$

5. 根據申請專利範圍第4項之組合物，其包含顯著濃度(依重量計)之鉀陽離子。
6. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其包含相對於鋰 Li^+ 陽離子之濃度(依重量計)之碳酸鹽 CO_3^{2-} 陰離子及鉀 K^+ 陽離子之濃度(依重量計)如下：

$$9 \times \text{Li}^+ < \text{CO}_3^{2-} < 11 \times \text{Li}^+$$

六、申請專利範圍

$$2.7 \times \text{Li}^+ < \text{K}^+ < 3.2 \times \text{Li}^+$$

鈉濃度為化學計量者。

7. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其包含相對於鋰 Li^+ 陽離子之濃度(依重量計)之硝酸鹽 NO_3^- 陰離子及鉀 K^+ 陽離子之濃度(依重量計)如下：

$$30 \times \text{Li}^+ < \text{NO}_3^- < 36 \times \text{Li}^+$$

$$10 \times \text{Li}^+ < \text{K}^+ < 12.5 \times \text{Li}^+$$

鈉濃度為化學計量者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

以