

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 116743

Int. Cl. C 23 f 7/08

Kl. 48 d¹-7/08

Patentsøknad nr. 166 092 Inngitt 21. XII 1966

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 12. V 1969

Prioritet begjært fra: 22. XII-65 Østerrike, nr. A 11.522/65

J. Plaut, Hetzendorferstrasse 19, Wien A-1225, Østerrike.

Oppfinnere: Paul Dingeldey, Granichstädtengasse Nr. 7, Wien XIII og
Peter Gerassimoff, Johann Straussgasse Nr. 20, Wien IV, Østerrike.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved fremstilling av sinkfosfatbelegg.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av sinkfosfatbelegg.

Det er allerede kjent å danne sinkfosfatbelegg på arbeidsstykker av jern, stål, sink, kadmium og deres legeringer ved hjelp av en fremgangsmåte ved hvilken der gjøres bruk av en svakt sur vandig oppløsning av primært sinkfosfat, som eventuelt også kan inneholde nitrater.

Under fosfateringsprosessen avsettes uoppløselig tertiært sinkfosfat på metalloverflaten i form av et belegg, mens jern samtidig oppløses dersom metalloverflaten inneholder jern, og innlemmes i oppløsningen i dets toverdige form. Det er imidlertid ønskelig å holde fosfateringsoppløsningen hovedsakelig fri for jern for å oppnå gode, korrosjonsfaste og sterkt vedheftende fosfatbelegg. Fosfateringsoppløsningen holdes derfor ved de kjente metoder praktisk

talt fri for oppløst jern ved tilsetning av et alkalimetallnitrit såsom natriumnitrit eller kaliumnitrit. Dette nitrit overfører det oppløste jern fra den toverdige ferroform til den treverdige ferri-form. Da tertiært ferrifosfat bare er lite oppløselig i sure fosfateringsbad, utfelles det oppløste jern fra oppløsningen som et slam, forutsatt at man kan opprettholde en tilstrekkelig konsentrasjon av nitrit eller salpetersyring i badet. Alkalimetallnitritet tjener også samtidig som en aksellerator for fosfateringsprosessen. Da imidlertid alkalimetallnitritene og også den fri salpetersyre som dannes av disse i sure fosfateringsbad, raskt brytes ned ved de vanlige fosfateringstemperaturer fra 60° til 80°C, er det ved denne konvensjonelle metode nødvendig å tilsette alkalimetallnitritet til fosfateringsoppløsningen meget hyppig eller sogar kontinuerlig, normalt i små mengder slik at der i oppløsningen opp-

rettholdes et lite overskudd på omtrent 0,0005—0,005 pst. NO_2 .

Sinken og fosfatet som forbrukes ved denne konvensjonelle type fosfateringsprosess, erstattes kontinuerlig eller periodevis ved tilsetning av en tilstrekkelig mengde sink- og fosfatholdig påfyllingsoppløsning til å gjenopprette oppløsningens innhold av aktive bestanddeler, fordi disse kjente fosfateringsoppløsninger gir belegg med optimale egenskaper bare når sammensetningen holdes innenfor gitte grenser.

Ved en spesiell, kjent utførelsesform av denne fremgangsmåte restitueres oppløsningen, som inneholder et beleggdannende monofosfat såsom f. eks. sinkfosfat eller sinknitrat, ved påfylling samtidig ikke bare av de ovennevnte standard påfyllingsmaterialer men også av en syre som kan danne natriumnitrat med natriummet i det kontinuerlig tilsatte natriumnitrit. Denne annen syre kan være salpetersyre, og den tilsettes i en mengde som er tilstrekkelig til å nøytralisere det natrium som opprinnelig tilføres i form av natriumnitrit.

Ved en annen kjent utførelsesform av den konvensjonelle fremgangsmåte holdes sammensetningen av sinkfosfatoppløsningene konstant med hensyn til P_2O_5 og sink, ved at der anvendes oppløsninger som inneholder P_2O_5 , sink, NO_3 , NO_2 og alkalimetallioner i et mengdeforhold $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Zn} : \text{NO}_3 = 1 : (0,48—0,53) : (0,26—0,5)$ og ved at der kontinuerlig påfylles et påfyllingsmateriale inneholdende P_2O_5 , NO_3 , sink og alkalimetallnitrit i et mengdeforhold $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Zn} : \text{NO}_3 : \text{NO}_2 =$

$1 : (0,48—0,53) : (0,53—0,26) : (0,31—0,22)$

slik at det opprinnelige innhold av P_2O_5 restitueres. Ved denne fremgangsmåte må påfyllingen etter bestemmelse av punkttallet således utføres kontinuerlig ikke bare med en oppløsning som inneholder P_2O_5 , sink og NO_3 , men også separat med et alkalimetallnitrit i et bestemt mengdeforhold. Innenfor de grenser som er satt for denne kjente fremgangsmåte velges de komponenter således at der med økende sinkinnhold anvendes et stadig mindre nitrat- og nitritinnhold. Innholdet kan f. eks. minke til en del P_2O_5 , 0,48 del sink, 0,53 del NO_3 og 0,31 del NO_2 eller til en del P_2O_5 , 0,53 del sink, 0,26 del NO_3 og 0,22 del NO_2 .

Det er også kjent at det i et sinkfosfatbad som inneholder primært sinkfosfat, eventuelt og fortrinnsvis sammen med natriumnitrat, er mulig ved økning av mengdeforholdet $\text{NO}_3 : \text{PO}_4$ inntil minst 1 : 1 og fortrinnsvis f. eks. til fra 2 : 1 til 4 : 1, og danne nitrit automatisk ved nedbrytning av nitraten i tilstrekkelig mengde til å frembringe utfelning av jernet og for akselerering av fosfateringsprosessen, slik at det blir unødvendig å tilsette nitrit kontinuerlig til oppløsningen. Istedenfor tilsettes der ved operasjonens begynnelse (eller eventuelt periodevis under fosfateringen) en liten mengde natriumnitrit svarende til 0,002 pst. NO_2 . Nitritinnholdet bør deretter opprettholdes ved autokatalytisk dannelsen av salpetersyring, og der kan oppbygges i oppløsningen så meget som 0,01 pst. NO_2 . Ved denne fremgangsmåte finner imidlertid den

autokatalyserte dannelsen av salpetersyring sted bare dersom oppløsningen både har et høyt punkttall og en høy temperatur av fortrinnsvis 82°C .

Det finnes også en annen kjent fremgangsmåte ved hvilken autokatalysert dannelsen av NO_2 fra nitraten kan finne sted. Oppløsningen som anvendes, inneholder fra 1 til 1,5 pst. NO_3 , minst 0,045 pst. sink og minst 0,5 PO_4 , idet de har et syreforhold på minst 1 : 5,5 og en pH-verdi på 2—2,5. I disse oppløsninger er mer enn halvparten av sinken bundet til fosfat, og de kan bare anvendes i lave konsentrasjoner og ved lave punkttall på ca. 20. Imidlertid må oppløsningens nitritkonsentrasjon være minst 0,0005 pst. NO_2 . Ved denne fremgangsmåte finner nitritdannelsen sted meget langsomt og i utilstrekkelig grad, slik at det er nødvendig å begrense bruken av prosessen til meget små badbelastninger, såsom til ikke mer enn 60 m² metalloverflate pr. liter oppløsning.

Det har nå vist seg at man ved å endre radikalt visse mengdeforhold og spesielt ved å kombinere en meget stor mengde sink med nitrat istedenfor fosfat, under foreskrevne arbeidsbetingelser kan generere nitritt autokatalytisk i tilstrekkelige mengder selv for hurtig fosfatering med stor badbelastning og ved temperaturer lavere enn og i enkelte tilfeller meget lavere enn 80°C .

Det har således vist seg mulig å holde konsentrasjonen av NO_2 konstant ved en mengde av 0,01—0,03 pst. under kontinuerlig drift lang tid selv med de tyngste badbelastninger uten at det er nødvendig å tilsette alkalimetallnitritt kontinuerlig eller periodevis på den vanlige måte.

I henhold til oppfinnelsen skaffes der således en fremgangsmåte ved fremstilling av sinkfosfatbelegg på overflater av jern, stål, sink (innbefattet galvanisert jern og stål) og kadmium og deres legeringer, ved hvilken fremgangsmåte overflatene bringes i kontakt, inntil det er dannet et belegg, med en vandig, sur fosfateringsoppløsning av temperatur lavere enn 75°C , og inneholdende fosfat-, sink-, nitrat- og nitritioner, og fremgangsmåten er kjennetegnet ved at den opprinnelige fosfateringsoppløsning inneholder fosfat-, sink- og nitrater i forholdet:

$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Zn} : \text{NO}_3 = 1 : (1,4—2,6) : (2,0—4,3)$

og fosfateringsoppløsningen, når nødvendig for å oppveie forbruket av sink- og nitrater, påfylles en oppløsning inneholdende fosfat-, sink- og nitrater i forholdet:

$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Zn} : \text{NO}_3 = 1 : (0,40—0,53) : (0,45—0,70)$

og der til fosfateringsoppløsningen, før hver beleggingscyklus og avhengig av forbruket av sink- og fosfationer, tilsettes nitrit i en slik mengde at oppløsningen får en konsentrasjon av minst 0,01 pst. NO_2 hvorved oppløsningens nitritinnhold opprettholdes ved autokatalysert generering under beleggingscyklusen.

Forutsatt at den opprinnelige oppløsning holdes innenfor de foreskrevne grenser for mengdeforholdene dannes der automatisk tilstrekkelig meget nitrit i oppløsningen til at

praktisk talt alt det oppløste jern utfelles og til at der oppnås en tilstrekkelig aksellerasjon av fosfateringsprosessen, og følgelig forblir fosfateringsoppløsningen hovedsakelig fri for jern i lang tid, f. eks. i flere måneder. Fortrinnsvis foreligger mer enn 70 pst. av den opprinnelige oppløsnings sinkinnhold i form av sinknitrat.

For praktiske kommersielle formål bør fosfateringsoppløsningens temperatur selvfølgelig alltid holdes høyere enn 45°C, og de foretrukne temperaturer vil være i området fra 45° til 75°C.

For å opprette den nødvendige nitritkonsentrasjon i oppløsningen er det nødvendig at man ved starten av en operasjonscyklus med en friskt tilberedt opprinnelig oppløsning tilsettes oppløsningen nitrit i en slik mengde at der i oppløsningen opprettes en konsentrasjon av minst 0,01 pst. og fortrinnsvis ca. 0,014 pst. NO_2 . Nitritet kan med fordel tilsettes i form av en oppløsning av natriumnitrit. Under arbeidscyklusen vil det ikke være nødvendig å tilsette ytterligere mengder nitrit da nitrit vil genereres autokatalytisk fra det tilstedeværende nitrat i tilstrekkelig mengde til å oprettholde en konsentrasjon av minst 0,01 pst. NO_2 og ofte en konsentrasjon så høy som 0,03 pst. NO_2 . Det synes faktisk som om mengden av nitrit som genereres autokatalytisk er større desto større badets belastning av metall er. Når man imidlertid påny starter operasjonene med en tidligere brukt oppløsning, idet man tar i betraktning at nitrit brytes ned i vandige sure fosfateringsoppløsninger av denne type, kan det være nødvendig at man før den nye arbeidscyklus påbegynnes påny tilsetter nitrit, slik at en konsentrasjon av minst 0,01 pst. NO_2 gjenoprettes. Vanligvis er det fortsatt tilstrekkelig meget nitrit tilstede etter avstengning natten over, slik at tilsetning av nitrit er unødvendig, og selv etter en avstengning helgen over vil det vanligvis være noe nitrit tilstede, slik at bare en meget liten mengde nitrit behøver å tilsettes for å bringe konsentrasjonen av NO_2 opp til minst 0,01 pst.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har den store fordel at det er unødvendig å tilsette natriumnitrit flere ganger daglig eller eventuelt (avhengig av avbelastningen) kontinuerlig. Tvert imot er det tilstrekkelig å tilsette en liten mengde natriumnitrit ved begynnelsen av en arbeidscyklus og således normalt bare en eneste gang i begynnelsen av hver uke. Reguleringen av prosessen forenkles derved i høy grad, og fosfateringsoppløsningen kan anvendes med godt resultat også med en stadig høy badbelastning. Da dessuten lite natrium tilføres i form av nitrit og intet natrium tilføres med påfyllingsmaterialet, kan oppløsningen holdes relativt fri for natriumioner, hvilke ioner selvfølgelig virker hemmende på belegg dannelsen.

En ytterligere fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er den at belegg dannelsen skjer så hurtig at det praktisk talt er fritt for ferroionene som oppløses fra metalloverflaten under belegg dannelsen til å diffundere inn i fosfateringsoppløsningen, hvorved slamdannel-

sen i oppløsningen blir meget liten og betydelig mindre enn i de kjente fosfateringsprosesser som innebærer hyppig gjentatte tilsetninger eller kontinuerlig tilsetning av natriumnitrit. Følgelig behøver fosfateringsoppløsningene som anvendes ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse bare sjelden å avslammes, f. eks. hver fjerde til sjette måned når de har vært brukt i en neddykningsprosess ved normal badbelastning. Ennskjønt patentsøkeren ikke vil begrense seg til teoretiske betraktninger, kan fraværet av større mengder slam sannsynligvis forklares ved at noe av det oppløste jern, og kanskje meget av det, innlemmes som jernfosfat i sinkfosfatbelegget som følge av den hurtige dannelsen av belegget.

Naturligvis må fosfateringsoppløsningen når nødvendig, og vanligvis flere ganger om dagen, påfylles fosfat-, sink- og nitrationer for å erstatte disse etterhvert som de forbrukes under belegg dannelsesreaksjonen. Som allerede nevnt er det nødvendig for å oppnå et godt resultat ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen at påfyllingsmaterialet inneholder fosfat-, sink- og nitrationer i de ovenfor angitte mengdeforhold, men i andre henseender utføres påfyllingen på vanlig måte, ved at der tilsettes et konsentrat inneholdende de nødvendige mengder fosfat-, sink- og nitrationer. Forbruket av fosfat- og sinkioner i belegg dannelsesreaksjonen kan måles på konvensjonell måte ved at man bestemmer det totale punkttall, som er det antall millimeter N/10 NaOH som trenges for å titrere en 10 milliliters prøve av badet til rødt farveomslag ved bruk av fenolftalein som indikator. Det totale punkttall som således bestemmes kan økes til den ønskede verdi ved at man tilsetter en bestemt mengde (avhengig av det totale volum av fosfateringsoppløsningen i badet) for hvert punkt som skal gjenopprettes. Oppløsningens totale punkttall er imidlertid ikke av kritisk betydning, da fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen i stor utstrekning vil gi gode fosfatbelegg uavhengig av det totale punkttall, og således både ved lave og høye punkttall, men som en vanlig regel utfører man påfyllingen således at det totale punkttall omtrent bringes tilbake til den opprinnelige verdi, som fortrinnsvis vil være i området fra 30 til 40.

Foruten det totale punkttall, som er et mål på oppløsningens totale surhetsgrad, er det imidlertid en annen beslektet faktor som har innvirkning på prosessen, nemlig den frie aciditet eller syrepunktallet av oppløsningen. Forholdet mellom den totale aciditet og den frie aciditet er en betydningsfull faktor som har innvirkning både på hurtigheten av belegg dannelsen og på hastigheten med hvilken den autokatalyserte generering av nitrit finner sted. Vanligvis vil man ha det forhold at dess lavere forholdet mellom den totale aciditet og den frie aciditet er og følgelig dess mer fri syre der er tilstede i fosfateringsoppløsningen, dess hurtigere vil belegg dannes og dess sikrere vil nitrit genereres autokatalytisk i tilstrekkelige mengder. Det er imidlertid vanligvis ikke gjørlig å arbeide med en fosfateringsoppløsning med et syreforhold

mindre enn ca. 5, og ved tilberedning av frisk oppløsning vil det fortrinnsvis anvendes en sådan mengde fosfat at der fås et syreforhold fra 5 til 8, idet det optimale syreforhold i den opprinnelige fosfateringsoppløsning vanligvis er 7, enskjønt dette i en viss grad er avhengig av hardheten av det vann som anvendes ved fremstillingen av fosfateringsoppløsningen.

Under fosfateringsprosessen vil imidlertid både den totale aciditet og den frie aciditet i fosfateringsoppløsningen ha tendens til å minke etterhvert som beleggdamningen skrider frem. Da den frie aciditet minsker hurtigere enn den totale aciditet, vil den naturlige tendens være at fosfateringsoppløsningens syreforhold øker. Tendensen motvirkes imidlertid ved anvendelsen av det omtalte påfyllingsmateriale, som er sterkt surt, og således meget surere enn den surhetsgrad som svarer til hydrolyselikevekten. Påfyllingsmateriale har fortrinnsvis et syreforhold på 2,8—3,7, som er meget lavere enn for utgangsoløsningen.

Alt etter det endelige formål med sinkfosfatbeleggene som frembringes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, vil der være en viss variasjon ved optimale syreforhold som fortrinnsvis bør opprettholdes i fosfateringsoppløsningen, samt også i visse andre prosessbetingelser såsom i temperaturen og behandlingstid. Både for fremstilling av korrosjonsresistente malingbindende sinkfosfatbelegg og for fremstilling av sinkfosfatbelegg som med eller uten tilsatt smøremiddel er tiltenkt det formål å lette påfølgende kalddeformering eller andre ikke-skumfraskillende deformeringsoperasjoner ved å virke som et smøremiddelbelegg, har det vist seg å være fordelaktig å redusere syreforholdet, ved tilsetning av påfyllingsmateriale, til en verdi ikke mindre enn 6. Mens der imidlertid ved fremstilling av korrosjonsresistente sinkfosfatbelegg er tilrådelig å foreta påfylling når som helst det måtte være nødvendig for å forhindre syreforholdet i fosfateringsoppløsningen i å overskride ca. 9, kan man ved fremstilling av smøremiddelbelegg tillate at syreforholdet øker vesentlig over 9. Ved fremstilling av et smøremiddelbelegg på særlig reaktive metalloverflater, f. eks. på ståltråd inneholdende 0,3—0,9 pst. C og 0,4—0,7 pst. Mn, kan der oppnås brukbare belegg med så høye syreforhold som 16. På grunnlag av en avveining av de forskjellige hensyn, innbefattet reduksjon av slamdannelsen i et minimum og størst mulig sikkerhet for adekvat autokatalysert generering av nitrit, er det å foretrekke at påfyllingen også ved fremstillingen av smøremiddelbelegg finner sted før syreforholdet overskrider 10, og det anbefales at påfyllingen ved fremstilling av korrosjonsresistente belegg finner sted ved et syreforhold på ca. 9 selv om dette ikke er absolutt påkrevet.

Det anbefales også rent generelt at mengdeforholdene mellom sink og nitrat på den ene side og fosfat på den annen side i utgangsoløsningen velges i den numerisk nedre ende av de tidligere angitte områder, såsom innenfor de følgende grenser:

$P_2O_5 : Zn : NO_3 = 1 : (1,4—2,0) : (2,0—3,2)$

og på tilsvarende måte at forholdet sink : fosfat i påfyllingsmateriale holdes i den nedre ende av det tidligere angitte område, såsom i området $P_2O_5 : Zn : NO_3 = 1 : (0,40—0,47) : (0,40—0,70)$.

Omvendt kan forholdene mellom sink og nitrat på den ene side og fosfat på den annen side ved fremstilling av korrosjonsresistente belegg med fordel ligge i den øvre ende av de tidligere angitte mengdeområder både i den opprinnelige fosfateringsoppløsning og i påfyllingsoppløsningen.

Angående temperaturen ved hvilken fremgangsmåten utføres, har det vist seg å være å foretrekke ved fremstilling av korrosjonsresistente belegg og unngå de høyeste temperaturer, nemlig de over 65°C, mens det er ønskelig å anvende en temperatur i området 50—60°C. Ved fremstilling av smøremiddelbelegg er det imidlertid å foretrekke at man unngår de lavere temperaturer, nemlig de under 55°C, mens det vanligvis er fordelaktig å anvende en temperatur i området 60—70°C.

Som en generell ledetråd kan det også tilføyes at dess mer høyreaktiv metalloverflaten er under behandlingen og/eller dess tyngre badbelastningen er, dess høyere må den ved prosessen anvendte temperatur være for å sikre adekvat autokatalysert generering av nitrit. Selvom denne betingelse oppfylles, er det selvfølgelig ikke umulig å overbelaste fosfateringsoppløsningen i en slik grad at genereringen av nitrit blir utilstrekkelig. Dette forhold kan imidlertid gjenkjennes enten ved den grønne farve fosfateringsoppløsningen antar som følge av innholdet av oppløselige ferrosalter eller ved hjelp av diverse metoder som kan anvendes for påvisning og bestemmelse av ferro- og/eller nitritioner. Reduksjon av badbelastningen vil da korrigere for forholdet. Forøvrig er det ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen mulig å benytte bemerkelsesverdig høye badbelastninger, som illustrert i det følgende:

En sinkfosfatopløsning på 39 punkter, som brukes i overensstemmelse med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved et syreforhold på 7 og en badbelastning på 8 m² pr. m³ oppløsning ved 57°C, gir meget tilfredsstillende fosfatbelegg og forblir fri for jern, dvs. der genereres autokatalytisk en tilstrekkelig mengde nitrit. Når imidlertid badbelastning økes ved samme temperatur til 65 m² pr. m³ oppløsning vil fosfateringsoppløsningen etter behandlingen finnes å inneholde jern. Ved økning av temperaturen til 65°C finnes imidlertid oppløsningen å forbli fri for jern også ved denne høyere badbelastning, mens fosfateringsoppløsningen selv ved en badbelastning på 100—100 m² pr. m³ oppløsning er praktisk talt fri for ferroioner både under og etter fosfateringsoperasjonen.

Den optimale behandlingstid varierer også noe med det tiltenkte formål med de fremstilte finkornede, ensartede og tette sinkfosfatbelegg. For korrosjonsresistente belegg vil der vanligvis kreves en behandlingstid fra 2 til 5 minutter ved 50—60°C ved bruk av de ovenfor beskrevne oppløsninger for dannelse av et belegg med en vekt på 2,5—4,5 g/m². For smøremiddelbelegg vil der

vanligvis kreves en behandlingstid fra 1 til 5 minutter ved bruk av de ovenfor beskrevne oppløsninger for dannelsen av et belegg med en vekt på 3,5–6,0 g/m², mens behandlingstiden ved temperaturen i området fra 70–75°C vil være mindre enn 1 minutt.

Dersom imidlertid en metallisk katalysator såsom nikkel, kobolt eller kobber i form av oppløselige salter såsom sulfat, nitrat eller karbonat, tilsettes fosfateringsoppløsningen i små mengder såsom 0,0025 pst. Ni og/eller 0,00135 pst. Cu, fåes beleggvekter som er 10–20 pst høyere. For fremstilling av tyngre belegg foretrekkes det derfor å innlemme i fosfateringsoppløsningen nikkel, kobber og/eller kobolt i mengder over 0,001 pst.

Når kobber og/eller nikkel og/eller kobolt anvendes i mengder større enn 0,0055–0,0165 pst., virker de ikke bare som akseleratorer men synes også tydelig å fremme den autokatalyserte nitritdannelse og kan med fordel innblandes i fosfateringsoppløsningen i disse mengder i tilfeller hvor nitritdannelsen ikke er tilfredsstillende, f. eks. fordi badbelastningen er for liten eller den ønskede behandlingstid for kort. Et slikt tilfelle foreligger f. eks. når ståltråd fosfateres ved gjennomtrekningsprosessen og det skal oppnåes beleggttykkelser på mer enn 4 g/m², mens den fosfateringstid som er til rådighet er mindre enn 60 sekunder. Også under disse arbeidsbetingelser fåes der med en kobbertilsetning på f. eks. 0,01 pst. ved fosfateringstider under 60 sekunder ved trekking av ståltråd meget brukbare fosfatbelegg med beleggttykkelser større enn 4 g/m². Kobber kan innlemmes i fosfateringsoppløsningen f. eks. ved tilsetning av 1 pst. basisk kobbercarbonat til konsentratet.

De nedenstående eksempler vil ytterligere illustrere oppfinnelsen.

Eksempel 1.

En fosfateringsoppløsning av volum 500 liter ble fremstilt ut fra sinkoxyd, salpetersyre og fosforsyre, slik at den fikk et innhold av 6,3 g fosfat (beregnet som P₂O₅) pr. liter, 12,3 g sink pr. liter og 20,4 g nitrat (beregnet som NO₃) pr. liter.

Før man begynte operasjonen ved begynnelsen av arbeidsuken ble en 24 vektpst.'s oppløsning av natriumnitrit tilsatt fosfateringsoppløsningen i en mengde svarende til 0,1 vol.-pst. pr. 100 liter, hvorved oppløsningen fikk et nitritinnhold på 0,014 pst. Fosfateringsoppløsningen hadde et totalt punkttall på ca. 35 og, etter tilsetningen av natriumnitritet, et syreforhold på 8.

Jernplater ble først avfettet med alkali, skyllet, beiset i svovelsyre og deretter påny skyllet, hvorefter de ble neddykket i 4 minutter i fosfateringsoppløsningen ved en temperatur på 52°C. De fremstilte belegg var meget finkornede, ensartede og tette. Etter at 44 m² jernoverflate var blitt behandlet i 500 liter oppløsning i løpet av 2 timer (svarende til en badbelastning på 44 m² pr. m³ pr. time) var oppløsningens nitritinnhold øket til 0,024 pst., altså til nær det dob-

belte av den opprinnelige NO₂-konsentrasjon. Dette høye nitritinnhold forble praktisk talt konstant hele arbeidsdagen til tross for at badbelastningen sogar ble øket.

Påfylling av oppløsningen ble utført hver gang dens totale punkttall hadde minsket med omtrent 2–3 punkter og før syreforholdet hadde nådd 9,0, ved anvendelse av et konsentrat inneholdende 383 g/l P₂O₅, 192 g/l sink og 247 g/l NO₃ (hvor syreforholdet var 3,5 og forholdet P₂O₅ : Zn : NO₃ var 1 : 0,5 : 0,64).

Det vil forstås at begrepet «syreforhold» er brukt i betydningen kvotienten av punkttallet for den totale aciditet og punkttallet for den frie aciditet, og at punkttallet for den totale aciditet svarer til det antall milliliter N/10 NaOH som kreves for å titrere 10 milliliter av fosfateringsoppløsningen til rødt farveomslag med fenolphalein som indikator, mens punkttallet for den frie aciditet svarer til det antall milliliter N/10 NaOH som kreves for titrere 10 milliliter av fosfateringsoppløsningen inntil farveomslag til rødt/gult ved anvendelse av metyloransje som indikator.

Eksempel 2.

Det ble tilberedt en fosfateringsoppløsning med et innhold av 7,43 g/l P₂O₅, 12,93 g/l Zn og 22,7 g/l NO₃ og med et punkttall på 40. Fosfateringsoppløsningen ble ved arbeidsukens begynnelse tilsatt en oppløsning av natriumnitrit i en mengde av omtrent 0,1 vol.-pst. hvorved det ble opprettet en nitritkonsentrasjon av 0,0136 pst. Oppløsningen ble brukt til å fosfatere ståltråd (inneholdende 0,8 pst. C og 0,7 pst. Mn) før denne ble trukket. Etter gjennomføring av 213 m² trådoverflate pr. m³ oppløsning øket nitritkonsentrasjonen allerede i løpet av 2½ time ved 65°C til 0,0214 pst., dvs med ca. 57 pst. Fosfateringsoppløsningen ble deretter brukt i så lang tid og med så stor badbelastning at 400 kg av et påfyllingskonsentrat inneholdende 370 g/l P₂O₅, 162 g/l sink og 165 g/l NO₃ (svarende til et mengdeforhold P₂O₅ : Zn : NO₃ = 1 : 0,438 :

0,498) måtte tilsettes pr. m³ oppløsning for å holde oppløsningens punkttall konstant. Likevel forble konsentrasjonen av de individuelle komponenter hovedsakelig konstant, og syreforholdet holdt seg innenfor området 7–10. Det ble ikke tilsatt ytterligere natriumnitrit i løpet av arbeidsuken, men konsentrasjonen av NO₂ i oppløsningen varierte likevel mellom verdiene 0,0160 pst. og 0,0213 pst.

Det fremstilte fosfatbeleggs utmerkede egenskaper fremgår av den kjennsgjerning at forfatbelegget på tråden ikke ble brudt selv etter at tråden var blitt trukket til ti ganger dens opprinnelige lengde.

Eksempel 3.

Det ble tilberedt en fosfateringsoppløsning av samme sammensetning som den ifølge eksempel 2. På ukens første arbeidsdag ble der til oppløsningen tilsatt en 29 pst.-ig oppløsning av natriumnitrit i en sådan mengde at fosfate-

ringsoppløsningen fikk et innhold av 0,0118 pst. NO_2 . Etter gjennomledning av 91 m² trådoverflate pr. m³ oppløsning i 4 timer ved 72°C hadde oppløsningens nitritkonsentrasjon uten noen ytterligere tilsetning av natriumnitrit steget til 0,0163 pst. NO_2 , eller med ca. 38 pst., og den steg ytterligere resten av dagen til 0,0194 pst. NO_2 .

Ved avstengning av prosessen natten over sank nitritkonsentrasjonen til 0,0146 pst., men denne konsentrasjon var likevel tilstrekkelig til at oppløsningen kunne brukes den neste morgen uten ytterligere tilsetning av natriumnitrit.

Etter ytterligere gjennomledning av 173 m² trådoverflate pr. m³ oppløsning i 3 timer ved 58°C var NO_2 -konsentrasjonen steget til 0,0243 pst., hvilket svarte til en økning på 66 pst.

Under hele arbeidsuken holdt nitritkonsentrasjonen seg ved ca. 0,02 pst. når den var i bruk, uten ytterligere tilsetning av natriumnitrit, med det resultat at oppløsningens punkttall kunne holdes konstant på 39—40 punkter ved passende hyppig tilsetning av det i eksempel 2 beskrevne konsentrat. Hverken mengdene av de øvrige komponenter av oppløsningen eller syreforholdet endret seg i noen generende grad. De erholdte fosfaterne tråder kunne dessuten trekkes med meget tilfredsstillende resultat.

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av sink-fosfatbelegg på overflater av jern, stål, sink, innbefattet galvanisert jern og stål, og kadmium og deres legeringer, ved hvilken overflatene bringes i kontakt, inntil det er dannet et belegg, med en vandig, sur fosfateringsoppløsning av temperatur lavere enn 75°C og inneholdende fosfat-, sink-, nitrat- og nitritioner, karakterisert ved at det startes med en fosfateringsoppløsning som inneholder fosfat-, sink- og nitrat- ioner i forholdet:

$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Zn} : \text{NO}_3 = 1 : (1,4—2,6) : (2,0—4,3)$, at fosfateringsoppløsningen, når nødvendig for å oppveie forbruket av sink- og fosfationer, under bruk påfylles en oppløsning inneholdende fosfat-, sink- og nitrat- ioner i forholdet:

$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Zn} : \text{NO}_3 = (0,40—0,53) : (0,45—0,70)$, og at der til fosfateringsoppløsningen, før hver belegningssyklus og uavhengig av forbruket av sink- og fosfationer, tilsettes nitrit i en slik mengde at oppløsningen får en konsentrasjon av minst 0,01 pst. NO_2 , hvorved oppløsningens nitritinnhold opprettholdes under belegningssyklusen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, spesielt for fosfatering av ståltråd og andre arbeidsstykker før ikke-sponfraskillende deformering, karakterisert ved at påfyllingen av fosfateringsoppløsningen utføres således at dennes syreforhold opprettholdes i området 6—16, fortrinnsvis i området 6—10.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at der anvendes en påfyllingsoppløsning hvor syreforholdet er mellom 2,8 og 3,7.

4. Fremgangsmåte ifølge et av de foregående krav, spesielt for anvendelse ved fosfatering av ståltråd og andre arbeidsstykker før ikke-sponfraskillende deformering, karakterisert ved at det startes med en oppløsning hvor forholdet mellom fosfationer, sinkioner og nitrat- ioner er

$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Zn} : \text{NO}_3 = 1 : (1,4—2,0) : (2,0—3,2)$ og der benyttes en påfyllingsoppløsning hvor de tilsvarende forhold er

$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Zn} : \text{NO}_3 = 1 : (0,40—0,47) : (0,40—0,70)$.

5. Fremgangsmåte ifølge et av de foregående krav, karakterisert ved at man, når fosfateringen utføres ved liten badbelastning og i mindre enn 60 sekunder, spesielt ved fosfatering av ståltråd og -strimler ved gjennomsnittlig prosessen, anvender en fosfateringsoppløsning som er tilsatt mellom 0,001 og 0,02 pst., fortrinnsvis mellom 0,005 og 0,0165 pst., kobber og/eller nikkel og/eller kobolt som metallisk aksellerator.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 807 730.

Dansk patent nr. 61 728.

Østerriksk patent nr. 187 366 (48b-5/05).