

(19)



(10)

LT 4211 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4211**

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 22/00**
C23C 22/12

(21) Paraiškos numeris: **95-102**

(22) Paraiškos padavimo data: **1995 10 04**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 04 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1997 09 25**

(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:

Juodų fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas

(57) Referatas:

Juodų fosfatinių dangų gavimo būdas gali būti panaudotas įvairiose pramonės srityse gaminių ar jų detalių apsaugai nuo korozijos ir išvaizdos (dekoratyvumo) pagerinimui. Šiuo būdu juodos fosfatinės dangos gaunamos iš tirpalo, kuriame yra cinko, nikelio, vario, fosfato, nitrato jonų, kur pagal išradimą, papildomai prideda selenitinę ir organinę aminosulfo rūgštį, ir dengia 7-10 minučių, kai dengimo temperatūra 45-50 °C ir tirpalo pH - 2,0-2,4.

Išradimo objektas yra cheminių dangų gavimo būdas, būtent, juodų fosfatinių dangų gavimo būdas ant plieno paviršiaus ir gali būti panaudotas įvairiose pramonės srityse gaminių ar jų detalių apsaugai nuo korozijos ir išvaizdos (dekoratyvumo) pagerinimui.

Yra žinomas juodų dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas (buv. TSRS standartas 9.305-84, Pokrytija metaličeskie i nemetaličeskie), iš tirpalo, kuriame yra natrio šarmas, natrio fosfatas ir natrio nitratas. Proceso trukmė 40-60 min, o dengimo temperatūra 135-145 °C.

Siuo būdu gauta danga yra palyginus minkšta ir mažai atspari korozijai. Technologiniu požiūriu procesas labai ilgas, aukšta dengimo temperatūra, labai didelės naudojamų medžiagų koncentracijos.

Yra žinomas juodų fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas (Anglijos patentas Nr. 1 156 357, kl. C23F 7/08, 1969), panaudojant kelis tirpalus. Pirmiausia plienines detales esdina fosforo rūgšties tirpale. Po to panardina į SbCl_3 - HCl , o vėliau perneša į standartini fosfatavimo tirpalą. Detales dengia 30 min., esant 90 °C dengimo temperatūrai. Fosfatuotas ir išdžiovintas detales

dar papildomai panardina i CrO_3 tirpalą arba tepalus, pavyzdžiui, mašininę alyvą.

Sis dangų gavimo būdas technologiniu požiūriu sudėtingas, nes naudojami keli tirpalai, be to, ilga proceso trukmė ir aukšta dengimo temperatūra. Siuo būdu gautos fosfatinės dangos yra palyginus žemo korozinio atsparumo, nelygios ir tamsiai pilkos spalvos.

Dar yra žinomas juodų fosfatinių dangų gavimo būdas (JAV patentas Nr. 4 621 424, kl. C 23F 7/07, 1967), kai fosfatuotas standartiniame tirpale plieninės detales papildomai merkia i tirpalą, kuriame yra kalio permanganato, vario sulfato ir geležies sulfato.

Sis dangų gavimo būdas technologiniu požiūriu sudėtingas, nes dangos gaunamos iš kelių skirtingos sudėties tirpalų. Siuo būdu gautos dangos yra nepakankamai dekoratyvios, nešvarios juodos spalvos ir palyginti žemo korozinio atsparumo.

Artimiausias techninis sprendimas pagal esmę yra juodų fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas (Lenkijos patentas Nr. 139 481, kl. C 23C 22/12, 1988), iš tirpalo, kuriame yra cinko, nikelio, vario, mangano, fosfato bei nitrato jonų. Fosfatuojama mažiausiai 10 min., esant 60 - 65 °C dengimo temperatūrai.

Siuo būdu gautos fosfatinės dangos nepasižymi pakankamomis dekoratyvinėmis savybėmis, nes yra tamsiai pilkos spalvos. Be to, gautos dangos yra palyginus žemo korozinio atsparumo. Procesas tchnologiškai sudėtingas, nes norint pagerinti antikoroazines savybes, reikia dar papildomai lakuoti ar ialyvinti.

Sio išradimo uždavinys - sukurti juodų fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdą iš silpnai rūgštaus fosfatavimo tirpalo, bei gauti sodrios juodos spalvos, lygias, atsparias korozijai, nedylančias dangas.

Kita užduotis - padidinti proceso technologiškumą naudojant lengvai nukenksminamas medžiagas, be to sutrumpinti dangų nusodinimo laiką ir sumažinti dengimo temperatūrą.

Išradimo esmė yra tame, kad detales iš plieno po nuriebalinimo ir ėsdinimo merkia į silpnai rūgštų fosfatavimo tirpalą, kuriame yra cinko, nikelio, vario, fosfato, nitrato jonų, selenitinės rūgšties arba jos druskų ir organinės rūgšties iš aminosulforūgščių klasės.

Detales dengia 7 - 10 min., esant 45 - 50 °C dengimo temperatūrai ir tirpalo pH 2,0 - 2,4.

Siūlomas būdas yra technologiškesnis, nes juodos spalvos ir korozijai atsparios fosfatinės dangos gaunamos nenaudojant papildomų operacijų.

Šiuo būdu gautos fosfatinės dangos ant plieno paviršiaus yra sodrios juodos spalvos, smulkiakristalės, lygios, aukšto korozinio atsparumo. 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 intensifikuoti gamybą (trumpesnis dengimo laikas), sumažinti energijos sąnaudas (žemesnė dengimo

temperatūra), pailginti padengtų dirbinių eksploatacijos laiką (aukštas dangų korozinis atsparumas).

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

Cinko jonų šaltiniu gali būti cinko oksidas, cinko dihidrofosfatas, cinko nitratas; nikelio jonų šaltiniu - nikelio nitratas; vario jonų šaltiniu - vario nitratas, vario sulfatas; fosfato jonų šaltiniu - fosforo rūgštis, cinko, nikelio fosfatai; nitrato jonų šaltiniu - azoto rūgštis, natrio, nikelio, cinko nitratai.

Toliau cheminiu arba elektrocheminiu būdu nuriebalintas ir aktyvuotas 1:1 HCl tirpale detales iš plieno merkia i paruoštą tirpalą, kurio pH 2,0 - 2,4 ir dengia 7 - 10 min., kai dengimo temperatūra 45 - 50 °C. Procesui pasibaigus, detales ištraukia iš tirpalo, plauna vandeniu ir džioviną šiltu oru.

Dangų savybes analizuoja praėjus 24 val. nuo padengimo.

Dangų korozinį atsparumą nustato lašo metodu (buvęs TSRS standartas 9.308 - 85). Tirpalą, kuriame yra 40 ml 0,5M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20 ml 10% NaCl ir 0,8 ml 0,1 N HCl užlašina ant fosfatuoto plieno paviršiaus 5 - iose vietose ir stebi spalvos pasikeitimą nuo melsvos iki rudos: (iki 15 s - žemas; 15-30 s - sumažintas; 30-60 s - vidutinis; virš 60 s - aukštas).

Spalvos sodrumą nustato vizualiai: tamsiai pilka, juoda, sodri juoda.

Dangos struktūros kristališkumą nustato vizualiai su x6 lupos pagalba: stambiakristalė, vidutinio kristališkumo, smulkiakristalė. Dangų svorį (P_f , g/m²) nustato 3 kartus sveriant pavyzdėlius:

- 1) prieš fosfatavimą,
- 2) po fosfatavimo,
- 3) nutirpinus fosfatinę dangą 25% CrO₃ tirpale.

Iš šių svėrimų apskaičiuoja ir nutirpusio, dengimo metu, plieno svorį (P_{me} , g/m²).

Dangų atsparumą dilimui nustato, trinant šlapiu filtro popieriaus gabalėliu fosfatuota paviršių ir vertina pagal atspaudų ryškumą trijų balų sistema:

- 1) dangą stipriai nudyla,
- 2) dangą silpnai nudyla,
- 3) dangą praktiškai nenudyla.

Plieno paviršiaus padengimo tolygumą vertina vizualiai: paviršius padengtas lygiai, paviršius padengtas nelygiai.

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

Kontrolinis pavyzdys

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

H ₃ PO ₄	- 17,9
HNO ₃	- 8,2

ZnO	- 5,0
MnCO ₃	- 0,9
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	- 7,0
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	- 0,01

Tirpalo rūgštingumas pH = 2,2, dengimo laikas - 10 min., o dengimo temperatūra - 65°C. Padengtas detales plauna vandeniu ir džiovinama šiltu oru.

1 pavyzdys

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

Zn(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	- 25,0
NaNO ₃	- 10,0
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	- 7,0
CuSO ₄ ·5H ₂ O	- 2,0
H ₃ PO ₄	- 2,5
H ₂ SeO ₃	- 0,5
sulfamino rūgštis	- 1,0

Tirpalo rūgštingumas pH = 2,2, dengimo laikas - 7 min., o dengimo temperatūra - 45°C. Padengtas detales plauna vandeniu ir džiovinama šiltu oru.

2 pavyzdys

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

ZnO	- 13,7
NaNO ₃	- 10,0
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	- 4,0
Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	- 1,9
H ₃ PO ₄	- 38,0
H ₂ SeO ₃	- 0,5

sulfamino rūgštis - 1,0
 Tirpalo rūgštingumas $\text{pH} = 2,0$, dengimo laikas - 7 min., o
 dengimo temperatūra - 50°C . Padengtas detales plauna
 vandeniui ir džiovina šiltu oru.

3 pavyzdys

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

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 25,0
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 25,0
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 7,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 2,0
H_3PO_4	- 19,0
H_2SeO_3	- 0,25
sulfamino rūgštis	- 1,0

Tirpalo rūgštingumas $\text{pH} = 2,3$, dengimo laikas - 8 min., o
 dengimo temperatūra - 48°C . Padengtas detales plauna
 vandeniui ir džiovina šiltu oru.

4 pavyzdys

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

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 50,0
NaNO_3	- 10,0
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 7,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 1,0
H_3PO_4	- 2,5
Na_2SeO_3	- 0,5
sulfamino rūgštis	- 1,0

Tirpalo rūgštingumas $\text{pH} = 2,4$, dengimo laikas - 10 min., o
 dengimo temperatūra - 45°C . Padengtas detales plauna
 vandeniui ir džiovina šiltu oru.

5 pavyzdys

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

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 50,0
NaNO_3	- 10,0
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 7,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 2,0
H_3PO_4	- 2,5
H_2SeO_3	- 0,5
sulfamino rūgštis	- 2,0

Tirpalo rūgštingumas $\text{pH} = 2,2$, dengimo laikas - 7 min., o dengimo temperatūra - 45°C . Padengtas detales plauna vandeniu ir džiovinama šiltu oru.

6 pavyzdys

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

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 50,0
NaNO_3	- 10,0
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 7,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 2,0
H_3PO_4	- 0,5
H_2SeO_3	- 0,5
sulfanilo rūgštis	- 2,0

Tirpalo rūgštingumas $\text{pH} = 2,2$, dengimo laikas - 7 min., o dengimo temperatūra - 45°C . Padengtas detales plauna vandeniu ir džiovinama šiltu oru.

7 pavyzdys

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

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 50,0
NaNO_3	- 10,0
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 7,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 2,0
H_3PO_4	- 2,5
H_2SeO_3	- 0,5
Aminosulfosalicilo rūgštis	- 2,0

Tirpalo rūgštingumas $\text{pH} = 2,2$, dengimo laikas - 7 min., o dengimo temperatūra - 45°C . Padengtas detales plauna vandeniu ir džiovinama šiltu oru.

Duomenys apie dangų savybes pateikti lentelėje.

		Lentelė						
Dangos savybės	Kontrolinis pavyzdys	Pavyzdžiai paruošti pagal siūlomą būdą						
		1	2	3	4	5	6	7
Dangos spalva	tamsiai pilka	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda	sodri juoda
Struktūra	vid.krista- liškumo	smulkia- kristalė	smulkia- kristalė	smulkia- kristalė	smulkia- kristalė	smulkia- kristalė	smulkia- kristalė	smulkia- kristalė
Atsparumas korozijai, s	30	90	90	90	60	80	80	80
Nutirpusio metalo svoris, g/m ²	4,5	2,5	2,5	2,5	2,0	3,0	2,5	2,5
Dangos svoris, g/m ²	12,0	8,0	8,0	8,0	6,5	8,0	8,0	8,0
Atsparumas dilimui	prakt. nedyla	prakt. nedyla	prakt. nedyla	prakt. nedyla	prakt. nedyla	prakt. nedyla	prakt. nedyla	prakt. nedyla
Lygumas	nelygi	lygi	lygi	lygi	lygi	lygi	lygi	lygi

ISRADIMO APIBREŽTIS

1. Juodų fosfatinių dangų ant plieno paviršiaus gavimo būdas, kur detales iš plieno merkia į silpnai rūgštų fosfatavimo tirpalą, kuriame yra cinko, nikelio, vario, fosfato ir nitrato jonų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į tirpalą papildomai prideda selenitinės rūgšties arba jos druskų ir organinės rūgšties iš aminosulfo rūgščių klasės.