

Wydano 11 marca 1941 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29612.

Kl. 48a 9/02
C.23b, 9/02

Aluminum Company of America, Pittsburgh, Pensylwania.

Sposób nadawania powierzchni aluminium lub stopów aluminowych dużego współczynnika odbijania promieni.

Zgłoszono 19 grudnia 1936 r.

Udzielono 25 lutego 1941 r.

Pierwszeństwo: 19 grudnia 1935 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania powierzchni aluminowych o dużym współczynniku odbijania promieni, a w szczególności powleczonych tlenkiem powierzchni aluminowych o zwiększonej zdolności odbijania promieni.

Zastosowanie aluminium i stopów, których głównym składnikiem jest aluminium, do celów, w których potrzebna jest jasna, odbijająca powierzchnia o znacznej trwałości, było utrudnione z powodu skłonności niezabezpieczonych powierzchni aluminowych do utleniania się w zetknięciu z powietrzem. Wskutek utleniania się wytwarza się na powierzchni aluminium błonka mniej lub bardziej przezroczysta, która znacznie obniża zdolność odbijania

promieni. Wskazano już kilka metod obróbki aluminowych powierzchni odbijających w celu wytwarzania na nich sztucznych powłok tlenkowych o znacznej grubości i znacznej przezroczystości.

Najodpowiedniejszą z tych metod jest elektrolityczne rozjaśnianie, po którym następuje utlenianie anodowe powierzchni rozjaśnionej. Pierwszy zabieg można wykonywać w roztworze fluoroboranu. Utlenianie anodowe można skutecznie w roztworze kwasu szczawowego lub siarkowego. Porowatość powłoki tlenkowej można zmniejszyć za pomocą obróbki w gorącej wodzie, ogrzanej prawie do punktu wrzenia. Niepożądaną błonkę powierzchniową, mogącą powstać przy tych zabiegach, usu-

wa się mechanicznie. Elektrolitem rozjaśniającym może być nie tylko roztwór fluoroboranu, lecz każdy elektrolit zawierający jako składnik kwas fluorowodorowy albo jego związki, a więc np. mieszanina kwasu siarkowego i fluorowodorowego oraz mieszanina kwasu chromowego i fluorowodorowego.

Przy przemysłowym zastosowaniu tych metod napotkano pewne trudności, ponieważ na powierzchni aluminium powstaje cienka błonka ulegająca zmatowieniu przez ścieranie podczas pracy, a usuwanie takiej błonki z powierzchni pokrytej tlenkiem stanowiło uciążliwą, kosztowną pracę.

Podczas elektrolitycznej obróbki rozjaśniającej na powierzchni aluminium powstaje błonka zasadniczo przezroczysta i czasami niewidoczna. W niektórych przypadkach błonka ta staje się słabo widoczna, zwłaszcza w świetle odbitym. Błonka taka nie zmniejsza w znaczniejszym stopniu zdolności odbijania powierzchni, na której została wytworzona. Jeżeli powierzchnia jest ścieraana lub podlega obróbce, to matowieje, co jest wysoce niepożądane przy powierzchniach odbijających. Podczas następującej potem obróbki anodowej, czyli powlekania tlenkiem, o ile błona taka nie została usunięta, działa ona jako błona przepuszczalna i w pobliżu niej powstaje na powierzchni metalu twarda powłoka tlenkowa. Podczas obróbki powłoki tlenkowej gorącą wodą w celu nadania jej nieprzepuszczalności skłonność do zmatowienia wzrasta wskutek działania gorącej wody na zewnętrzne części powłoki. Otóż konieczność usuwania tej błony powierzchniowej powoduje wspomniane trudności wytwarzania dobrze odbijających powierzchni aluminium.

Według wynalazku usuwanie matującej powłoki z odbijających powierzchni aluminium, rozjaśnionych chemicznie lub elektrolitycznie, zwłaszcza z po-

wierzchni odbijających, które rozjaśniono za pomocą obróbki anodowej w elektrolicie zawierającym jako składnik kwas fluorowodorowy albo jego sól, uskutecznia się przez chemiczne rozpuszczanie albo częściowe obluźnianie tej powłoki. Takie roztwory nagryzają powłokę tlenkową na aluminium, wobec czego stosowanie ich jest ograniczone do usuwania błony z powierzchni samego aluminium, gdyż nie są one odpowiednie do usuwania błony powierzchniowej z powierzchni aluminiowej pokrytej tlenkiem. Gdy powierzchnia odbijająca jest pokryta tlenkiem, oraz gdy powłokę tlenkową traktuje się gorącą wodą w celu nadania jej nieprzepuszczalności, jak się to zwykle robi, można w ogóle uniknąć wytwarzania błony powstającej zwykle wskutek tej obróbki, jeżeli odpowiednio ureguje się temperaturę stosowaną podczas nadawania nieprzepuszczalności powłocie tlenkowej. Tak więc przy nowym zestawieniu zabiegów i regulowaniu temperatury w ostatnim zabiegu można wytwarzać powierzchnie aluminiowe odbijające, nie matowiejące podczas ścierania, bez mechanicznego oczyszczania, mającego na celu usunięcie błony powierzchniowej powodującej zmatowienie.

Przy wykonywaniu wynalazku w praktyce powierzchnię blachy aluminiowej, starannie oczyszczoną od tłuszczu i innych zanieczyszczeń, poddaje się obróbce anodowej w znanej elektrolitycznej kąpieli rozjaśniającej. Jeżeli pożądana jest rozpraszająca powierzchnia odbijająca, to należy powierzchnię metalu wytrawić lub inaczej nadać jej szorstkość, najlepiej oczyszczając ją ostatecznie 50%-owym roztworem kwasu azotowego. Jeżeli pożądana jest powierzchnia zwierciadlana, to stosuje się polerowaną powierzchnię aluminiową. Jako elektrolit rozjaśniający najlepiej stosuje się wodny roztwór kwasu fluoroborowego albo związek tego kwasu o stężeniu 0,5 — 1% HBF_4 . Napięcie mo-

że wynosić 5 — 35 woltów, a gęstość prądu powyżej 0,32 amp na 1 dm² anody; normalnie stosuje się 1,08 — 2,15 amp na 1 dm² przy użyciu prądu stałego. Obróbka trwa zwykle 4 — 16 minut; temperatura wynosi 20 — 60°C. Przykładem innego elektrolitu rozjaśniającego może być elektrolit zawierający kwas chromowy i kwas fluorowodorowy, np. 1 — 25% kwasu chromowego i 0,2 — 1,5% kwasu fluorowodorowego. Elektrolit ten stosuje się w temperaturze 30 — 70°C przy gęstości prądu 2,15 — 15,08 amp na 1 dm² anody. Inny odpowiedni elektrolit zawiera 5 — 35% kwasu siarkowego i 0,2 — 1,5% fluorowodorowego. Elektrolit ten najlepiej stosuje się w temperaturze 30 — 70°C przy gęstości prądu 1,08 do 10,8 amp na 1 dm² powierzchni anodowej.

Po rozjaśnieniu powierzchni przedmiotu można usunąć bardzo cienką przezroczystą błonkę wytworzoną na niej; usuwanie to uskutecznia się za pomocą rozpuszczalnika tej błonki. Można stosować rozpuszczalnik, który usuwa tę błonkę lub tak ją rozluźnia, iż daje się ona usunąć przez zmycie, przy czym jednakże rozpuszczalnik nie powinien nagryzać delikatnej rozjaśnionej powierzchni metalu. Jako odpowiedni rozpuszczalnik można stosować np. zasadowy roztwór chromianu potasowca w roztworze zawierającym węglan potasowca. Podczas badań mających na celu określenie najkorzystniejszego stężenia roztworu i najkorzystniejszych warunków roboczych stwierdzono, że obecność chromianu opóźnia lub reguluje działanie roztworu węglanu w bardzo szerokich granicach. Okazało się rzeczą korzystną stosowanie pewnego nadmiaru chromianu w stosunku do zawartości węglanu. Warunki robocze wpływają w znacznym stopniu na dobór stężenia. Roztwór bogaty w węglan rozpuszcza błonkę szybciej, lecz długotrwałe zetknięcie z takim roztworem wpływa często szkodliwie na roz-

jaśnioną powierzchnię w sąsiedztwie błonki. Działanie roztworów, bogatych w chromian w porównaniu z zawartością węglanu, zostaje opóźnione w sposób niepożądany. Szybkość rozpuszczania zależy również od temperatury. Na ogół, im wyższa jest temperatura, tym szybsze jest działanie roztworu. W praktyce pożądane jest dobieranie takiego stężenia roztworu, które by przy użyciu tego roztworu w temperaturze znacznie wyższej od pokojowej, lecz korzystnie nie wyższej od punktu wrzenia wody, a więc korzystnie w temperaturze 70 — 95°C, pozwalało na usuwanie błony w odpowiednim przeciągu czasu, to jest w ciągu około 1 do 1½ minuty. Bardzo szybkie działanie lub krótki czas rozpuszczania jest niepożądany w niektórych przypadkach, ponieważ utrudnia ścisłą kontrolę pracy. Z drugiej strony czas zbyt długi stanowi cechę ujemną z punktu widzenia handlowego i daje gorsze wyniki. Najodpowiedniejsze są roztwory przygotowane przez rozpuszczenie od 0,5 do 3% dwuchromianu sodowego i 1% — 8% węglanu sodowego w wodzie; użytej w temperaturze wyższej od pokojowej, lecz nie dochodzącej do temperatury wrzenia roztworu; roztwory te usuwają zasadniczo całą błonę powierzchniową w czasie od 15 sek. do 3 minut. Zamiast soli sodowych można stosować różnoważne ilości soli potasowych. Najlepiej jest stosować roztwór przygotowany przez rozpuszczenie 1,5% dwuchromianu sodowego i 2% węglanu sodowego, co odpowiada około 1,8% chromianu sodowego i 1,5% węglanu sodowego. Lepiej jest stosować dwuchromian ze względu na jego dostępność i cenę, lecz oczywiście bezpośrednio dodawanie chromianów jest również dopuszczalne. Jeżeli przedmiot obrabia się przez zanurzenie w rozpuszczalniku błonki, dobrze jest ten rozpuszczalnik mieszać podczas obróbki, a to w tym celu, żeby materiał, który został obluźniony, lecz nie całkowi-

cie rozpuszczony, mógł być możliwie szybko usunięty z powierzchni przedmiotu. Mieszanie zapobiega również miejscowemu wyczerpaniu roztworu rozpuszczalnika. Odpowiednim sposobem mieszania jest wdmuchiwanie powietrza lub pary do roztworu. Zresztą można zastosować jakikolwiek inny odpowiedni sposób mieszania. Powierzchnię wolną od błonki myje się starannie w wodzie, najlepiej bieżącej, tak, żeby rozpuszczalnik oraz ewentualnie rozluźniony materiał stały błonki zostały starannie usunięte przed dalszą obróbką.

W jednym z przykładów wykonania wynalazku rozjaśnioną powierzchnię, wolną od błony, traktuje się w znany sposób w celu wytworzenia na niej przezroczystej powłoki tlenkowej, która jest odporna na ścieranie i zdrapywanie. Powłoki tlenkowe obniżają częściowo zdolność odbijania promieni. Obniżenie to zmienia się w zależności od sposobu oraz elektrolitu użytego do wytwarzania powłoki, a także od powierzchni obrabianej aluminium lub obrabianego stopu aluminium. Podczas obróbki bardzo czystych powierzchni aluminium np. można stosować elektrolit zawierający 15% kwasu siarkowego. Utlenianie można w tym elektrolicie prowadzić przy gęstości prądu około 1,29 amp na 1 dm² anody w ciągu 4 do 20 minut nie obniżając zdolności odbijającej powierzchni więcej niż o kilka procentów. Podczas powlekania tlenkiem powierzchni stopów aluminium powłoka ta wykazuje zdolność barwienia się, przy czym wykazuje mniejszą przezroczystość, niż powłoka wytworzona na bardzo czystym aluminium. Z tego powodu dobrze jest skrócić czas utleniania do 4 — 5 minut. Otrzymane powłoki tlenkowe są na ogół niezupełnie odpowiednie do użytku przed nadaniem im nieprzepuszczalności w celu zwiększenia odporności na płamienie się i nieprzemakalności. Nadawanie powłoce tlenkowej nieprzepuszczalności z zachowa-

niem innych pożądaných cech polega na tym, że przedmiot traktuje się w znany sposób gorącą wodą w temperaturze 70 — 85°C. Czas trwania obróbki waha się w zależności od grubości powłoki tlenkowej. Im grubsza jest powłoka tlenkowa, tym dłuższego czasu potrzeba w celu nadania jej nieprzepuszczalności. Ponieważ grubość powłoki tlenkowej jest wprost proporcjonalna do czasu trwania utlenienia anodowego, więc można powiedzieć ogólnie, że czas trwania utleniania anodowego decyduje o czasie trwania nadawania nieprzepuszczalności. Na przykład, podczas obróbki bardzo czystych powierzchni aluminium utlenianie anodowe można prowadzić w kąpeli zawierającej 15% kwasu siarkowego przy gęstości prądu od 1,29 do 1,51 amp na 1 dm² w ciągu około 8 minut. Dzięki temu utlenianiu powstaje przezroczysta powłoka tlenkowa o średniej grubości, której nadaje się nieprzepuszczalność przez zanurzenie w wodzie, utrzymywanej w temperaturze 75 — 80°C, w ciągu 15 minut. Jeżeli pożądana jest grubsza powłoka, to utlenianie może trwać do 15. minut w powyższych warunkach, a obróbka w gorącej wodzie może trwać około 30 minut. Jeżeli temperatura wody przewyższa 85°C, to nadawanie nieprzepuszczalności powłoce zachodzi szybciej, lecz występuje skłonność do wytwarzania błonki powierzchniowej na powierzchni powłoki. Jeżeli temperatura wody nie osiąga 70°C, to nadawanie nieprzepuszczalności zajmuje zbyt wiele czasu lub w ogóle nie jest skuteczne. Po nadaniu nieprzepuszczalności powłoce tlenkowej proces należy zakończyć przez wysuszenie powierzchni jakimkolwiek odpowiednim środkiem.

Jeżeli np. poddaje się obróbce bardzo czystą blachę aluminium w celu wytworzenia na niej zwierciadlanej powierzchni odbijającej, to powierzchnię tę najpierw oczyszcza się odpowiednim roztworem

oczyszczającym w celu usunięcia brudu i innych obcych materiałów, które mogły zostać wprowadzone podczas wstępnej obróbki, np. polerowania. Sam roztwór oczyszczający nie powinien wywierać żadnego działania na aluminium. Po oczyszczeniu powierzchnię starannie płucze się zimną wodą.

Następnie oczyszczoną powierzchnię umieszcza się jako anodę w elektrolicie zawierającym około 1,25% kwasu fluorowodorowego. Przez elektrolit przepuszcza się prąd o gęstości około 1,08 — 2,15 amp. na 1 dm² w ciągu 10 — 12 minut. Požadane jest zastosowanie na początku, to jest przez pierwsze 1 — 2 minuty, nieco większej gęstości prądu, to jest 1,94 — 2,15 amp. na 1 dm². Tak rozjaśnioną powierzchnię zanurza się następnie albo też w inny sposób traktuje roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 20 części węglanu sodowego i 15 części dwuchromianu sodowego w 1 000 części wody. Podczas usuwania błonki lub osadu matującego, wytworzonego na powierzchni podczas rozjaśniania, roztwór ten utrzymuje się w temperaturze 70 — 95°C i porusza względem powierzchni aluminium w ciągu około 2 minut. Następnie blachę płucze się w zimnej wodzie bieżącej lub poruszanej w inny sposób. Potem blachę tę umieszcza się jako anodę w elektrolicie, którym jest 15%-owy kwas siarkowy i prowadzi elektrolizę przy gęstości prądu około 1,29 — 1,51 amp. na 1 dm² w temperaturze 72°C w ciągu około 8 minut. Powierzchnię starannie się zmywa, a potem umieszcza na 15 minut w wodzie utrzymywanej w temperaturze 75 — 80°C. Następnie blachę suszy się na stole parowym.

Jeżeli stosuje się usuwanie powierzchniowej błonki wytworzonej w elektrolitycznej kąpieli rozjaśniającej i zapobiega dalszemu wytwarzaniu się takiej błonki na powłoce tlenkowej podczas nadawania nieprzepuszczalności, to dalsza obróbka

powierzchni jest zbyteczna. Dzięki takiemu połączeniu zabiegów można wytworzyć na powierzchni aluminium twardą, jasną, zwierciadlaną powierzchnię odbijającą, odporną na ścieranie. Zwierciadlane powierzchnie odbijające, wytwarzane na aluminium o dużej czystości za pomocą zabiegów rozjaśniania i usuwania błony, opisanych powyżej, pozwalają na osiągnięcie zdolności odbijania promieni wynoszącej 87%. Podobne powierzchnie odbijające, obrobione anodowo w celu wytworzenia twardej przezroczystej powłoki tlenkowej, mogą osiągnąć zdolność odbijania wynoszącą 85%. Aluminium handlowe daje liczby nieco mniejsze.

Stopy, których głównym składnikiem jest aluminium, na ogół nie dają tak odbijających powierzchni, lecz w pewnych przypadkach mogą być stosowane z powodzeniem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób nadawania powierzchni aluminium albo powierzchni stopów aluminium dużego współczynnika odbijania promieni, znamienny tym, że po obróbce anodowej w elektrolicie rozjaśniającym traktuje się powierzchnię tę roztworem, który zawiera węglan potasowca (np. w ilości odpowiadającej 1 — 8% roztworu) oraz chromian potasowca (np. w ilości stanowiącej 0,5 — 3% roztworu) w temperaturze wyższej od pokojowej, lecz niższej od temperatury wrzenia roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się roztwór przygotowany z około 2 części węglanu sodowego i 1 — 0,5 części dwuchromianu sodowego w 100 częściach wody.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że po obróbce roztworem powierzchnię aluminium lub stopu aluminium poddaje się obróbce wytwarzającej powłokę tlenkową.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-
ny tym, że wytworzonej przezroczystej po-
włóce tlenkowej nadaje się nieprzepu-
szczalność przez traktowanie wodą o tem-
peraturze od 70 do 85°C.

5. Sposób według zastrz. 2 i 4, zna-
mienny tym, że rozjaśnioną powierzchnię
aluminium poddaje się działaniu roztwo-

ru utleniającego w temperaturze 70 —
95°C przez okres czasu od 0,25 do 3 minut.

A l u m i n u m C o m p a n y
o f A m e r i c a.

Zastępca: inż. B. Müller,
rzecznik patentowy.