



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

48d, 7/08

C 23 f, 7/08

Kl. 48 d, 5

Nr 43593

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft

Frankfurt n/Menem, Niemiecka Republika Federalna

Sposób nanoszenia odpornych na wysokie temperatury warstw ochronnych na powierzchnie metaliczne

Patent trwa od dnia 15 maja 1958 r.

Pierwszeństwo: 6 czerwca 1957 r.

(Niemiecka Republika Federalna)

Znany jest cały szereg sposobów, za pomocą których można nanosić na powierzchnie metaliczne warstwy ochronne, które posiadają wysoką odporność na wysokie temperatury. Spośród tych sposobów są opisane również takie, w których na powierzchnię nanosi się tlenki metali w postaci proszku albo wodną zawiesinę tlenków lub wodorotlenków i przez reakcję wypalania wytwarza się warstwę ochronną odporną na wysokie temperatury. Istnieją przy tym różne możliwości przebiegu reakcji składników tlenkowych z powierzchnią metalu. Tak więc jest możliwe, że składniki powierzchni metali, np. krzem albo tlenek krzemu, reagują chemicznie z naniesionym proszkiem albo z zawiesiną albo z roztworem.

Tego rodzaju warstwy ochronne mogą być więc rodzaju tlenkowego, mogą również jednak posiadać charakter szklisty.

Znane jest np. nanoszenie na powierzchnię np. taśm żelaznych, które posiadają niską zawartość krzemu zawiesiny tlenków lub wodorotlenków magnezu lub wapnia i poddawanie prażeniu. Metaliczne powierzchnie mogą mieć albo metaliczny połysk albo mogą posiadać samą warstwę tlenkową. Prażenie prowadzi się tak, że powstaje cienka, szklista powłoka z krzemianu magnezowego, względnie krzemianu magnezowo-żelazowego. Te warstwy ochronne służą np. do zapobiegania sklejanemu i spawaniu między metalicznymi powierzchniami blach ułożonych warstwami albo zamkniętych. Wiadomo również, że posiadają one niskie elektryczne działanie izolacyjne. Na ogół opisane działania ochronne nie spełniają jednak zwiększonych wymagań, jakie stawia się np. blachom rdzeniowym dla transformatorów.

Z drugiej strony znane są sposoby nanoszenia na powierzchnie metaliczne odporne na wysokie temperatury warstw fosforanowych, ewentualnie sposobem wypalania. Stosuje się przy tym roztwory kwasu fosforowego albo roztwory fosforanów ulegających rozkładowi, których reszta związana z kwasem fosforowym ulatnia się albo rozkłada się. Naniesione w ten sposób warstwy fosforanowe składają się z fosforanu żelazowego. Za pomocą tego rodzaju roztworów otrzymuje się powłoki, które szczególnie w atmosferze obojętnej wytrzymują temperatury powyżej 600°C, podczas gdy znane powłoki z fosforanu cynkowego, również w atmosferze obojętnej, nie są już trwałe w temperaturze około 450°C. Przez dodatek kationów, które przechodzą do powłoki i które same tworzą fosforany odporne na wysokie temperatury, jak np. metale ziem alkalicznych, zwłaszcza wapń, magnez, jak też glin, zmienia się charakter warstwy. Warstwy fosforanowe zawierają fosforan ziem alkalicznych lub fosforan glinu. Tego rodzaju powłoki są jeszcze znacznie trwalsze na wysokie temperatury, a mianowicie w atmosferze obojętnej do około 1000°C. W atmosferze utleniającej, przy dłuższym prażeniu, granica odporności powłok leży przy tym przy temperaturze około 700°C, ponieważ od tej temperatury wzwyż tlen dyfunduje poprzez tę warstwę i prowadzi do utleniania materiału podstawowego.

Proponowano również dodawać do roztworów poddawanych wypalaniu obojętnych wypełniaczy, np. krzemianów, tlenków odpornych na wysokie temperatury, jak TiO_2 , Cr_2O_3 i ZrO_2 . Warstwy otrzymane z takich roztworów przez wypalanie wykazują jeszcze słaby wzrost odporności na temperatury w atmosferze obojętnej. Wszystkie te odporne na wysokie temperatury powłoki fosforanowe naniesione przez wypalanie posiadają tę wadę, że mimo silnego związania z podłożem przy tarcu, którego nie da się uniknąć w warunkach technicznych, są skłonne do ścierania. Tak np. na tego rodzaju warstwach można już paznokciem wywołać zdercie takiej warstwy.

W celu podwyższenia przyczepności proponowano już sposób, w którym prowadzi się wypalanie dwustopniowe. Warstwa fosforanowa wypalona w pierwszym stopniu zostaje zniszczona przez prażenie, np. przez wielogodzinne prażenie w atmosferze wodoru, co stosuje się

do orientacji ziarnowej blach transformatorowych. Na tę powierzchnię, na której mogą się jeszcze znajdować resztkowe składniki zniszczonej warstwy fosforanowej, nanosi się następnie znowu warstwę fosforanową w drugim wypalaniu. Jeżeli w tym sposobie postępowania zastosuje się roztwory zawierające fosforany ziem alkalicznych, wówczas otrzymuje się, dużo lepiej związaną z powierzchnią metaliczną, wysoko odporną na wysokie temperatury powłokę fosforanową. Również powłoka naniesiona w ten sposób nie hamuje jednak dyfuzji tlenu w temperaturach powyżej 700°C. Ten sposób pracy nie pozwala również na istotne podwyższenie wytrzymałości powłoki na ścieranie.

Jeżeli do takich roztworów w celu ukształtowania warstw ochronnych doda się obojętnych wypełniaczy, np. miki, co znane jest szczególnie w przypadku elektrycznych warstw izolacyjnych w celu podwyższenia działania izolacyjnego, wówczas praca jest utrudniona przez łatwo osadzający się obojętny wypełniacz. Ponieważ stosowany roztwór rozdziela się równomiernie na powierzchni metalicznej najczęściej za pomocą walców, osadzanie się wypełniacza w rowkach walca utrudnia to. Dalej te obojętne wypełniacze wykazują tendencję do odkładania się na walcach transportowych w piecu do wypalania. Te odłożone warstwy z trudem można usunąć, przy czym obniżają one jakość powierzchni obrabianego materiału. W blachach elektrycznych zostaje przez to znacznie obniżony współczynnik wypełnienia.

Stwierdzono, że przez kombinację obróbki wstępnej z obróbką wypalania fosfatyzującego na przedmiotach metalicznych, np. blachach i taśmach, zwłaszcza z żelaza, stopów żelaza albo stali, można otrzymać nie tylko silnie związane powłoki, lecz również można uniknąć dalszych wad znanych sposobów. Sposób według wynalazku polega na tym, że powierzchnię przedmiotów przy tworzeniu niemetalicznej warstwy podstawowej doprowadza się do reakcji z jednym albo z kilkoma tlenkami i (lub) wodorotlenkami metali, nie utworzonych z materiału podstawowego, i warstwę podstawową obrabia się następnie sposobem wypalania fosfatyzującego. Do nanoszenia warstwy podstawowej można stosować tlenki albo wodorotlenki metali jako takie, w roztworze albo w zawiesinie i doprowadzić do reakcji z materiałem podstawowym. Jest jednak również możliwe

wytwarzanie na powierzchni tlenków, które należy doprowadzić do reakcji. W tym przypadku można na przedmiot nanieść i wypalić roztwór albo zawiesinę jednego albo kilku związków metalu albo metali doprowadzanych do reakcji w postaci tlenków i (lub) wodorotlenków, przy czym w naniesionej warstwie tworzą się tlenki albo wodorotlenki, które reagują z powierzchnią. Przed wypalaniem może nastąpić wysuszenie. Ewentualnie przez specjalne nastawienie atmosfery można przyspieszyć tworzenie tlenków i (lub) wodorotlenków względnie reakcję z powierzchnią.

Jako tlenki, względnie wodorotlenki metali, które doprowadza się do reakcji z powierzchnią, nadają się szczególnie tlenki albo wodorotlenki magnezu, wapnia, chromu, żelaza, glinu pojedynczo albo kilka.

W reakcji, która prowadzi do tworzenia się metalicznej warstwy podstawowej można prowadzić w obecności krzemu w postaci wolnej albo związanej. Przy tym może być wystarczająca obecność krzemu w materiale podstawowym; krzem materiału podstawowego bierze udział w reakcji. Jest jednak również możliwe wprowadzić krzem w odpowiedniej postaci z roztworem albo z zawiesiną, z której zostaje wytworzona warstwa podstawowa albo zastosować go dodatkowo.

Tlenki względnie wodorotlenki można wytworzyć szczególnie z węglanów na powierzchni ochraniającej, przy czym węglany te nanosi się w postaci roztworów albo zawiesin i rozkłada przez ogrzewanie. Możliwe jest również stosować zamiast węglanów inne sole rozkładające się przy dopuszczalnych temperaturach wypalania, np. siarczany, octany, szczawiany albo azotany.

Również obecność węgla okazała się korzystna przy wytwarzaniu warstwy podstawowej. Na przykład do roztworów, które zawierają składową tlenkową względnie wodorotlenkową albo związek, z którego na powierzchni powstaje tlenek albo wodorotlenek dodaje się związek organiczny, który rozkłada się w temperaturze wypalania.

W celu wytworzenia warstwy podstawowej, materiał, na którym naniesione są tlenki i (lub) wodorotlenki albo związki, z których one powstają, korzystnie poddaje się prażeniu, w temperaturach 800—1350°C. Prażenie naniesionej warstwy tlenkowej względnie węglanowej albo

wodorotlenkowej następuje w temperaturach, w których zapewniona jest reakcja z powierzchnią metaliczną. Może okazać się korzystne kierować prażeniem w taki sposób, że do powłoki wprowadza się tlenki trudno rozpuszczalne, np. $MgFe_2O_4$, $FeZr_2O_4$ i inne znane tlenki wysoko odporne na temperatury. Można to osiągnąć np. w taki sposób, że razem z tlenkiem magnezu nanosi się tlenki żelaza, względnie tlenek chromu i wypala, albo też w taki sposób, że dobiera się warunki prażenia tak, że tlenki żelaza mogą się wytworzyć z metalu podstawowego. To prażenie korzystnie można połączyć z termiczną obróbką materiału podstawowego, np. z prażeniem rekrytalizacyjnym w celu osiągnięcia określonych właściwości fizycznych, np. wytworzenia magnetycznego kierunku w blachach transformatorowych.

W celu otrzymania powłok silnie związanych i nie odpryskujących przy zginaniu, konieczne jest ukształtować warstwę podstawową możliwie cienko. Substancje potrzebne do przereagowania korzystnie nanosi się w tak cienkiej warstwie, że warstwa podstawowa powstała przez reakcję z powierzchnią materiału wynosi około 1—3 mikronów. Można to osiągnąć np. w ten sposób, że zawiesinę tlenków nanosi się w cienkiej i równomiernej warstwie za pomocą walców gniotących.

Przez zmianę ciśnienia gniecenia i (lub) profilowania walców gniotących i (lub) zmianę konsystencji względnie stężenia zawiesiny, można zmieniać ilość stosowanego materiału i równomiernie rozdzielać. Grubość naniesionej warstwy zawiesiny nie zawsze określa grubość warstwy podstawowej, tworzącej się w czasie reakcji, ponieważ reakcja z powierzchnią już wcześniej może być zakończona zanim cały obecny tlenek względnie wodorotlenek weźmie udział w reakcji. Nadmiar, który nie wziął udziału w reakcji, można łatwo usunąć mechanicznie po zakończeniu reakcji.

Do tego stopnia wstępnej obróbki, w którym nanosi się warstwę podstawową, dochodzi następnie proces wypalania fosfatyzującego. Nie spodziewane jest to, że na materiale pokrytym taką warstwą podstawową następuje fosfatyzacja. Stwierdzono oprócz tego, że prowadzi ono do otrzymania warstwy szczególnie mocno zakotwiczonej. Fosfatyzację można przeprowadzić jednym z poprzednio opisanych znanych sposobów albo według dawniejszych propozycji. Na po-

wierzchni zaopatrzonej w warstwę podstawową można wypalać zarówno roztwory składające się tylko z fosforanów ulegających rozkładowi, jak też roztwory zawierające fosforan ziem alkalicznych, magnezu i (lub) glinu, przy czym powstają silnie związane powłoki fosforanowe. Szczególnie odpowiednie są roztwory, które obok fosforanu wapniowego zawierają jeszcze co najmniej jeden fosforan ulegający rozkładowi, np. fosforan amonowy. Małe ilości wolnego kwasu fosforowego w tych roztworach mogą korzystnie wpłynąć na tworzenie się warstwy.

Obróbka materiału z warstwą podstawową roztworem fosfatyzującym następuje korzystnie przy równomiernym rozdzielaniu roztworów na powierzchni z następującym po tym wypaleniem w temperaturach 200—800°C, korzystnie 500—700°C. W zależności od temperatury wypalania wystarczy przy tym czas wypalania od 15 sekund do 2 minut.

Jest również możliwe przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku, wprowadzać do roztworu fosfatyzującego obojętne wypełniacze, zwłaszcza odporne na wysokie temperatury obojętne substancje albo związki, które prowadzą do takich substancji, np. krzemiany, Cr_2O_3 , TiO_2 i ZrO_2 . Dodatki tego rodzaju stosowane pojedynczo prowadzą do korzystnych właściwości warstw dla specjalnych zastosowań, np. do szczególnie dobrego zabezpieczenia przed sklejanem w procesach prażenia albo do uzyskania warstw silnie odbijających, które pożądane są np. w komorach spalania.

Przy nanoszeniu warstw izolacyjnych, np. na blachy elektryczne, nie uzyskano dotychczas dostatecznego działania izolacyjnego bez stosowania miki. Wprowadzenie miki do warstwy izolacyjnej nastręczało jednak przy tym trudności, zwłaszcza utrudniało prowadzenie procesu, ponieważ przez osadzanie się miki w kąpeli zatyka ona rowki walców gniotących, względnie odkłada się na walcach transportowych w piecu do wypalania. Dlatego szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że pozwala on bez wprowadzenia miki na nanoszenie warstw o dostatecznym działaniu izolacyjnym tak, że zawieszanie miki w roztworze do obróbki nie jest konieczne. Warstwy bez udziału miki naniesione według wynalazku przewyższają nawet w działaniu izolacyjnym i w jakości te warstwy, które nanoszono dotychczas przy zastosowaniu miki, przy czym porównywano między so-

bą właściwości izolacyjne warstw o jednakowej grubości. Jeżeli z jakichkolwiek powodów pożądane byłoby w niniejszym sposobie wprowadzić mikę, to jest to całkowicie możliwe. Dzięki temu zostaje jednak obniżony współczynnik wypełnienia, np. w blachach elektrycznych, tak że z tego powodu korzystniej jest nie stosować miki.

Grubość nanoszonej warstwy fosforowanej i rodzaj warstwy zależą od warunków, jakie się stawia tej warstwie. W przypadku zastosowania warstw do izolacji elektrycznej chodzi o uzyskanie wysokiego współczynnika wypełnienia, przy dobrym działaniu izolacyjnym. Wystarczy do tego warstwa na powierzchni materiału o grubości około 1—3 mikronów. Dotyczy to głównie nanoszenia warstw izolacyjnych na blachę transformatorową o zorientowanych ziarnach.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku wygląd ostatecznej warstwy jest w wysokim stopniu zależny od rodzaju i grubości naniesionej warstwy podstawowej. Nieoczekiwane przy tym jest to, że wypalanie roztworu fosfatyzującego na warstwie podstawowej nie powoduje na ogół znacznego zwiększenia grubości warstwy ponad tę, jaką posiada warstwa podstawowa.

Kombinacja obu reakcji wypalania najczęściej nie prowadzi do zwykłego nakładania się dwóch różnych warstw, lecz jak stwierdzono, do przeniknięcia obu rodzajów warstw z przebiegiem lub bez przebiegu dodatkowej reakcji chemicznej. Przez to zostaje polepszone zakotwiczenie się warstwy i tworzy się nieprzezroczystą warstwę ochronną. Jest to szczególnie korzystne w przypadku zastosowania tych warstw ochronnych do izolacji elektrycznej, np. do blach elektrycznych, ponieważ gładka powierzchnia i stosunkowo mała grubość warstwy prowadzi do nadzwyczajnych współczynników wypełnienia przy dobrym działaniu izolacyjnym.

Każda z tych dwóch obróbek sama dla siebie prowadzi do powłok zawierających pory. Kombinacja obu sposobów według wynalazku prowadzi jednak do otrzymania bardzo szczelnej, zamkniętej warstwy. Dzięki temu działanie izolacyjne, nawet przy bardzo małej grubości warstwy, jest nadzwyczaj wysokie. Sposób według wynalazku zapewnia również dzięki warstwom ochronnym wysoką ochronę przeciwkorozyjną.

W znanych sposobach wypalania fosfatyzującego można stosować środki powierzchniowo

-czynne. Są one również dopuszczalne w kombinowanym sposobie według wynalazku, jednak nie są konieczne, albo tylko w dużo mniejszym zakresie. Znaczna zaleta sposobu według wynalazku polega mianowicie na tym, że naniesiona warstwa podstawowa posiada bardzo korzystne właściwości powierzchniowo-czynne tak, że również bez dodatku środków powierzchniowoczynnych do roztworu fosfatyzującego roztwór ten zwilża całkowicie powierzchnię podstawową (wypływa to prawdopodobnie z tlenkowego charakteru warstwy podstawowej). Przez to zostaje znacznie ułatwione zegalizowanie ciekłego filmu roztworu fosfatyzującego na warstwie podstawowej.

Szczególną techniczną zaletą powłok naniesionych sposobem według wynalazku jest ich szczególnie wysoka wytrzymałość na ścieranie tak, że przy dalszej przeróbce, np. tłoczeniu i cięciu obrabianych blach, nie występują żadne uszkodzenia.

Sposób według wynalazku objaśniają bliżej poniższe przykłady.

Przykład I. W celu izolacji taśmy elektrowniczej naniesiono na taśmy, tak jak one wyszły po walcowaniu i wyprażeniu z pieca, po ochłodzeniu, zawieszinę tlenku magnezu w wodzie. Zastosowano do tego zawieszinę, która zawierała 300 g dokładnie sproszkowanego tlenku magnezowego, zawieszonego w 1 litrze wody. Zastosowano tlenek magnezu, który otrzymano przez prażenie węglanu magnezowego, przy czym struktura węglanu została w wysokim stopniu utrzymana. Zawieszinę naniesiono w cienkiej warstwie i zegalizowano za pomocą walców. Zawieszinę krótko podsuszono na taśmie, a następnie prażono przy 1050°C przez kilka godzin w atmosferze gazu ochronnego. Jeżeli blacha elektryczna ma uzyskać orientację ziarn, wówczas prażenie to można przeprowadzić w znany sposób w atmosferze azotu w temperaturze i w okresie czasu koniecznym do wytworzenia magnetycznego korzystnego kierunku. Prażenie to można ewentualnie przeprowadzić w próżni, co nie wpływa ujemnie na naniesioną warstwę podstawową. Po ochłodzeniu nadmiar tlenku, który nie wziął udziału w reakcji, można usunąć mechanicznie, np. przez szczotkowanie. Następnie na powierzchnię taśmy zaopatrzoną w warstwę podstawową, nanosi się w temperaturze pokojowej roztwór fosfatyzujący o następującym składzie:

150 g/litr pierwszorzędowego fosforanu
amonowego.
140 g/litr fosforanu jednowapniowego
27 g/litr wolnego P_2O_5
reszta woda.

Roztwór ten całkowicie zwilżył powierzchnię taśmy. Przez egalizowanie za pomocą rowkowanych walców gumowych przeprowadzono równomiernie rozdzielanie roztworu i następnie doprowadzono do reakcji w piecu do prażenia przy temperaturze 680°C. Czas wypalania wynosił przy tym 60 sekund. Otrzymano w rezultacie gładką, równomierną warstwę izolacyjną o grubości 3 mikronów. Warstwa była nadzwyczaj równomierna i silnie związana z powierzchnią taśmy. Wartości przebiecia warstwy izolacyjnej przy zastosowaniu prądu zmiennego (50 Hertzów) i obciążeniu elektrody pomiarowej 30 g/cm² wynosiły ponad 200 watt. Tak obrobioną taśmę można było następnie bez odpryskiwania warstwy tłoczyć i ciąć. Przy 4-godzinym dodatkowym prażeniu w temperaturze 850°C w słabo redukującej atmosferze H_2-N_2 nie wystąpiły żadne sklejenia albo pogorszenie właściwości izolacyjnych.

Przykład II. Do naniesienia warstwy antykorozyjnej na taśmie stalowej zastosowano zawieszinę tlenku magnezowego w wodzie, która na 1 litr zawierała 200 g drobnodziarnistego tlenku magnezowego i 15 g cukru trzcinowego. Naniesiono ją w równomiernej warstwie, wysuszyło i wyprażono. Po ochłodzeniu naniesiono roztwór o następującym składzie:

200 g/litr pierwszorzędowego fosforanu
wapniowego
37 g/litr wolnego P_2O_5

Roztwór rozprowadzono w równomiernej grubości i następnie doprowadzono do reakcji przez ogrzanie do temperatury 550°C. Czas reakcji wynosił 2 minuty. Otrzymano w rezultacie silnie związaną gładką powierzchnię ochronną szczególnie drobnokrystaliczną, szczelnej struktury. Podczas badania próbki składowanej w wolnym powietrzu w atmosferze miejskiej w ciągu trzech miesięcy, nie stwierdzono żadnych szkód wywołanych korozją, podczas gdy równocześnie badane blachy z warstwą fosforanu cynkowego (grubość warstwy 8 mikronów), dodatkowo traktowane oprócz tego olejem przeciwkorozyjnym, wykazywały już po 14-tu

dniach rdzewienia, a po 3-miesiącach były już całkowicie zardzewiałe.

Przykład III. W celu naniesienia warstwy antykorozyjnej na części głęboko ciągnięte z cienkiej blachy stalowej o dobrej ciągliwości (wytrzymałość na rozciąganie 32—42 kg/mm², jakość powierzchni, to znaczy powierzchnia bez zarzutów, matowa albo lśniąca) natryskano równomiernie zawieszinę o składzie:

100 g/litr CaO, który z wodą stosowaną do otrzymania zawiesziny reagował częściowo z wytworzeniem wodorotlenku wapniowego

50 g/litr Cr₂O₃

10 g/litr SiO₂ dokładnie rozdrobnionego

5 g/litr sproszkowanego grafitu

wysuszono i prażono przez 5 godzin przy 900°C. Po ochłodzeniu usunięto mechanicznie np. przez szcztokowanie części zawiesziny, które nie prze-
reagowały, a następnie natryskano i wypalono roztwór zawierający

165 g/litr pierwszorzędowego fosforanu amonowego

155 g/litr fosforanu jednowapniowego

67 g/litr fosforanu mocznika

i wypalano w temperaturze 600°C przez 60 sekund. Części zostały pokryte ochronną warstwą przeciwkorozyjną, o wysokiej odporności na wysokie temperatury.

Przykład IV. Do wytworzenia rusztów ogniowych, pręty ze stali 18/8 chromoniklowej pokryto równomiernie zawiesziną o składzie

100 g/litr Al₂O₃

50 g/litr Cr₂O₃

50 g/litr CaO

10 g/litr sproszkowanego polietylenu

10 g/litr sproszkowanego SiO₂

np. metodą zanurzania. Naniesiony film zawiesziny wysuszono i prażono przez 2 godziny w temperaturze 1100°C. Po ochłodzeniu naniesiono równomiernie roztwór zawierający

140 g/litr fosforanu jednowapniowego

150 g/litr pierwszorzędowego fosforanu amonowego

20 g/litr pierwszorzędowego fosforanu glinowego

30 g/litr wolnego P₂O₅

10 g/litr drobnej mączki mikowej

i prażono przy 700°C przez 40 sek. Pręty zaopatrzone w silnie przylegającą ognioodporną na ścieranie równomierną warstwę ochronną.

Wykazywały one wysoką odporność na ścieranie przy zastosowaniu jako ruszty ogniowe.

Przykład V. Na blachy transformatorowe walcowane na zimno nanosi się zawieszinę o składzie:

200 g/litr Cr₂O₃

100 g/litr MgO

10 g/litr kwasu poliakrylowego

5 g/litr sproszkowanego SiO₂

i za pomocą walców równomiernie rozprówdza się na powierzchni. Tak traktowaną taśmę po krótkim wysuszeniu zawiesziny prażono przez 10 godzin w temperaturze 1250°C w atmosferze redukującej. Po ochłodzeniu zeszcztokowano luźno przychepione cząstki zawiesziny, które nie wzięły udziału w reakcji, a powierzchnię zaopatrzoną w warstwę podstawową zwilżono wodnym roztworem składającym się z:

140 g/litr fosforanu jednowapniowego

150 g/litr pierwszorzędowego fosforanu amonowego

27 g/litr wolnego P₂O₅

i ten cały film egalizowano między rowkowymi walcami. Reakcję wypalania przeprowadzono w temperaturze 630°C. Czas wypalania 70 sekund. Grubość warstwy podstawowej wynosiła 2 mikrony, grubość gotowej warstwy izolacyjnej leżała jeszcze poniżej 3 mikronów. Napięcie przebicia warstwy wynosiło powyżej 200 Volt przy obciążeniu elektrody pomiarowej 30 g/cm². Warstwy izolacyjne znosiły temperatury dodatkowego prażenia w temperaturze 1000°C w atmosferze azotu bez obniżania ich właściwości izolacyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nanoszenia odpornych na wysokie temperatury warstw ochronnych na powierzchnie metaliczne, np. na blachach albo taśmach, zwłaszcza z żelaza, stopów żelaza albo stali, znamienny tym, że powierzchnię przedmiotu poddaje się reakcji z jednym albo z kilkoma tlenkami i (lub) wodorotlenkami metalu, nie utworzonych z materiału podstawowego, przy czym tworzy się nie metaliczna warstwa podstawowa, którą następnie obrabia się sposobem wypalania fosfatyzującego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzącą do powstawania warstwy podstawowej przeprowadza się w podwyższonej temperaturze.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że tlenki, które doprowadza się do reakcji, tworzą się na powierzchni z odpowiednich metali albo ich związków.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że roztwór albo zawiesinę jednego albo kilku związków metalu albo metali doprowadzanych do reakcji w postaci tlenków i (lub) wodorotlenków nanosi się na przedmiot i wypala.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że do reakcji z powierzchnią doprowadza się magnez, wapń, chrom, żelazo, mangan, glin pojedynczo lub kilka w postaci tlenków i (lub) wodorotlenków.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że warstwę podstawową tworzy się w obecności krzemu w postaci wolnej albo związanej.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że warstwę podstawową tworzy się w obecności węgla, zwłaszcza w postaci organicznej.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tym, że reakcję tworzenia się warstwy podstawowej przeprowadza się przez prażenie w temperaturze 800—1350°C.
9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tym, że na warstwie podstawowej wypala się roztwory fosforanów ziem alkalicznych, zwłaszcza ortofosforanu wapniowego i (lub) fosforanów ulegających rozkładowi i (lub) kwasu fosforowego.
10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że stosuje się roztwór fosforanowy z dodatkiem wypełniaczy, zwłaszcza odpornych na wysokie temperatury obojętnych substancji albo związków, które prowadzą do takich substancji, np. z dodatkiem związków tytanu i (lub) cyrkonu.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy