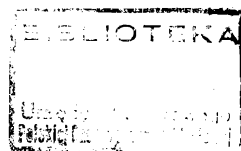


Warszawa, 10 listopada 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



623g 5/00 2



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 20533.

Metal Finishing Research Corporation
(Detroit, Michigan, Stany Zjednoczone Ameryki).

Kl. 48-d, 3.

48d², 5/00

Sposób obróbki powierzchni przedmiotów z cynku lub żelaza.

Zgłoszono 24 września 1931 r.

Udzielono 21 września 1934 r.

Pierwszeństwo: 24 września 1930 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oczyszczania i powlekania przedmiotów metalowych, a zwłaszcza sposobu usuwania niewielkich ilości tłuszczów, smaru albo innych obcych substancji z powierzchni przedmiotów metalowych wraz ze rdzą (ze stopów metali, zawierających żelazo), a jednocześnie dotyczy wytwarzania na powierzchni przedmiotów metalowych powłoki, tworzącej z nią jedną całość oraz zdolnej do łączenia farby albo emalii z powierzchnią metalową.

Celem niniejszego wynalazku jest głównie przygotowanie powierzchni metalowych do przyjmowania farby albo emalii, chociaż powłoka, wytworzona sposobem niniejszym, może być utworzona albo potraktowana w taki sposób, żeby w pewnych

warunkach była dostatecznie wykończona.

W zakresie wynalazku dopuszczalne są znaczne zmiany w składzie użytej mieszaniny, sposobie jej stosowania, oraz sposobie jej usuwania. W celu łatwiejszego zrozumienia wynalazku zostanie najpierw opisany specjalny przykład mieszaniny, sposób jej stosowania oraz usuwania, a następnie podane zostaną możliwe zmiany.

Przykładem dobrej mieszaniny może być mieszanina następująca: 3,15 kg ziemi folarskiej, 275 g dwuwodorowego fosforanu cynkowego, 75 g azotanu miedzi i 4,5 l wody. Zamiast fosforanu cynkowego można stosować materiał, znany pod nazwą proszku Parco, złożony głównie z dwuzasadowego fosforanu manganowego z niewiel-

ką ilością fosforanów żelaza, przeważnie nierozpuszczalnych, oraz zawierający nieco zanieczyszczeń. W przypadku stosowania proszku Parco najlepiej jest na 4,5 l wody dodawać 25 — 55 g węglanu sodowego lub innego materiału w celu obniżenia kwasowości.

Opisaną mieszaniną natryskuje się powierzchnię metalową, przeznaczoną do oczyszczenia i pomalowania. Powierzchnia przed tą obróbką nie powinna być zbyt brudna, chociaż obróbka ta pozwala usunąć z powierzchni resztki smarów, rdzy i innego obcego materiału. Jeśli zaś materiał jest zbyt zardzewiały, to jego użycie może wymagać obróbki innymi środkami albo też może wymagać więcej niż jednej obróbki opisaną mieszaniną w celu usunięcia rdzy, natomiast niezbyt zardzewiałe powierzchnie przy pomocy opisanej mieszaniny dają się łatwo oczyścić i przygotować do malowania lub emaljowania.

Po zroszeniu przedmiotu opisanym roztworem przedmiot ten suszy się, czasami w podwyższonej temperaturze. Temperatura ta może się zmieniać w granicach od temperatury nieco przewyższającej zwykłą temperaturę pokojową, aż do temperatury powyżej wrzenia wody, w której otrzymuje się jeszcze dobre wyniki. Poza tem należy pozostawić pewien przeciąg czasu na trwanie reakcji. Jeśli wymienioną mieszaniną zrasza się zwykle przedmioty żelazne i stalowe, to zadowalające wyniki można osiągnąć, susząc w taki sposób i w takiej temperaturze, żeby materiał całkowicie wysechł w ciągu mniej więcej 15 minut.

W ciągu tego procesu suszenia rdza zostaje rozpuszczona w kwasie fosforowym, zawartym w roztworze, a miedź tworzy z innymi fosforanami powłokę, jednolitą z powierzchnią metalu i złożoną z zasadniczo nierozpuszczalnych fosforanów żelaza i manganu albo cynku oraz zawierającą nieco miedzi. Rozpuszczona rdza i

ewentualnie smar z metalu oraz inne obce substancje, rozpuszczone w roztworze, zostają pochłonięte i wysychają wraz z ziemią folarską, tworząc luźną powłokę pyłową na opisanej powyżej jednolitej powłoce, powstającej dzięki reakcji chemicznej między metalem a roztworem. Luźna powłoka zewnętrzna z ziemi folarskiej i obcego materiału daje się łatwo zetrzeć, pozostawiając powierzchnię czystą, pokrytą jedynie powłoką fosforanową.

Powłoka fosforanowa jest pożądana, ponieważ, jak zaznaczono powyżej, stanowi ona jedną całość z przedmiotem i lepiej się łączy z farbą lub emalją niż czysty gładki metal. Dzięki temu otwory, wybite poprzez emalję lub farbę albo też przypadkowe uszkodzenia emalii lub farby w miejscach, z których farba lub emalia odpadnie, otoczone są farbą albo emalją, ściśle przylegającą do powłoki fosforanowej, stanowiącej z kolei jedną całość z metalem przedmiotu, dzięki czemu rdza nie może się przedostać między farbą lub emalją a metal, jak się to często zdarza w nieobecności takiego spoiwa między farbą lub emalją a metalem.

W przykładzie, podanym powyżej, fosforany wprowadza się do roztworu dzięki zastosowaniu fosforanu cynkowego. Sposób ten jest najodpowiedniejszy do osiągnięcia pożądanego wyniku, lecz rozumie się, że fosforany można wytwarzać inaczej w samym roztworze albo też dodawać do wody osobny roztwór w postaci cieczy lub w postaci osobnej mieszaniny, która po wprowadzeniu do roztworu wytworzy żądane fosforany.

W podanym przykładzie wymieniono ziemię folarską, lecz oczywiście, zamiast niej można stosować jakikolwiek materiał równoważny, byleby był on obojętny, łatwo wytwarzający zawiesinę w roztworze oraz odpowiedni do pochłaniania zanieczyszczeń i wytwarzania dającej się ściierać powłoki po wysuszeniu.

Dodatek ziemi folarskiej ma na celu, jak wspomniano powyżej, współdziałanie przy usuwaniu z powierzchni przedmiotu szkodliwych zanieczyszczeń wraz z produktami reakcji pomiędzy roztworem a obcym materiałem na powierzchni metalu. Oczywiście, w przypadku zastosowania roztworu bez obojętnego materiału, równoważnego ziemi folarskiej, nieulotniona pozostałość roztworu wysycha, tworząc powłokę, odrębną od powłoki, stanowiącej jedną całość z metalem, lecz taką powłokę zaschłego roztworu trudno jest usunąć przez szczerkowanie.

Stosowanie materiału obojętnego można pominąć, a zamiast suszenia przedmiotu oraz późniejszego ścierania z powierzchni szczerką dającej się ścierać powłoki, można przedmiot poddać płukaniu albo natryskiwaniu wodą po dostatecznie długim trwaniu reakcji wytwarzania powłoki fosforanowej na metalu. W ten sposób resztki roztworu, niezużyte na wytworzenie powłoki fosforanowej, można zmyć wraz z materiałem, pochłoniętym przez roztwór z powierzchni metalu. Jednakże sposób, polegający na stosowaniu ziemi folarskiej lub jej równoważnika, jest w większości przypadków najodpowiedniejszy.

Jak zaznaczono powyżej, proszek Parco zawiera fosforany żelaza z fosforanem żelazowym włącznie. Jeśli przygotować roztwór, zawierający te fosforany, to prawdopodobnie fosforan żelazowy sprzyja utrzymywaniu ziemi folarskiej lub innego obojętnego materiału w zawiesinie w roztworze, wskutek tego też fosforanu żelazowego nie należy uważać za zanieczyszczenie, lecz raczej za składnik pożądany, chociaż niekonieczny.

Przy stosowaniu związku miedzi dopuszczalne są rozmaite zmiany oraz możliwości zastępowania jednego związku innym. Na przykład miedź można wprowadzać w postaci węglanu miedziowego i (albo) w postaci rozpuszczalnego związku

miedzi, jeśli zaś wprowadzić niewielki dodatek kwasu fosforowego, odpowiadający kwasowości, wytwarzanej przez kwas azotowy azotanu, to zamiast azotanu można również stosować w celu utlenienia inne środki utleniające, równoważne azotanowi miedzi.

Przy użyciu mocniejszego roztworu, zwłaszcza jeśli skład mieszaniny jest taki, że otrzymuje się wyższą kwasowość, należy stosować czynnik zobojętniający, np. węglan sodowy.

Stopień kwasowości należy utrzymywać w dość wąskich granicach. Roztwór, podany powyżej, wymaga około 15 razy większej ilości alkaliów, aby mógł działać na wskaźnik fenoltaleinowy, niż w przypadku działania tego roztworu na metyloranż. Stosunek ten jest nawet większy, jeśli badać roztwór nieograny. Należy unikać kwasów, mocniejszych od fosforowego oraz nieutleniających, a także ilości rodnika azotanowego, wyższej od podanej poprzednio, ponieważ wymaga to zobojętniania, aby uniknąć zwiększania kwasowości.

Ważne jest utrzymanie odpowiedniego stopnia kwasowości oraz stosowanie środka utleniającego. W celu przyspieszenia działania dobre usługi oddaje rozpuszczalny związek miedzi. Żadaną miedź można wprowadzać w innych postaciach, np. jako octan miedziowy oraz można stosować osobny środek utleniający z uwzględnieniem całkowitej zdolności utleniania oraz wytwarzanej kwasowości.

Jako metal słabiej zasadowy od żelaza, najlepiej jest stosować miedź, lecz w pewnym ograniczonym zakresie można również posługiwać się innymi metalami, słabiej zasadowymi od żelaza.

Roztwór o podanym powyżej składzie działa nawet znacznie szybciej na powierzchnię cynkową lub pocynkowaną powierzchnię żelazną, niż na powierzchnię przedmiotów żelaznych lub stalowych. W

przypadku obróbki powierzchni cynkowej podniesienie temperatury powyżej zwykłej temperatury pokojowej w celu wytworzenia wzmiankowanej powłoki nie jest konieczne, lecz może być pożądane w celu szybszego wysuszenia materiału bez niezbędnej straty czasu. Ponieważ w celu wytworzenia powłoki na cynku ogrzewanie materiału nie jest konieczne, a powłoka wytworzona zostaje bardzo szybko, zdarza się więc bardzo często, że przy obróbce cynku, zamiast stosować materiał obojętny, a następnie suszyć go i ścierać, można pozostały roztwór zmywać.

W podobny sposób można również oczyszczać i powlekać powierzchnie magnezowe oraz stopów magnezu.

W przypadku, gdzie to jest pożądane, można oczyszczanie i powlekanie stosować wraz z ostateczną obróbką utleniającą, np. z podniesieniem temperatury ostatecznego suszenia, dzięki czemu miedź w powłoce zostaje utleniona. W tym przypadku powłoka działa jako skuteczny czynnik przeciwdzewny i posiada barwę czarną, odpowiednią jako ostateczne wykończenie, zwłaszcza w przypadku, gdy tak powleczone powierzchnia ma być pokryta olejem.

W patencie amerykańskim Nr 1290476 opisano stosowanie mieszaniny, zawierającej materiał obojętny, kwas fosforowy oraz fosforany żelazowe lub inne, do oczyszczania powierzchni metalowych. Jednakże, jak wynika z powyższych wyjaśnień, tak wysoka kwasowość, jaką podano w powyższym patencie, nie prowadzi do wytworzenia powłoki na czystym metalu. Jediną powłokę, jaką można otrzymać, stosując roztwór Allen'a, jest ta, jaka powstaje na miejscach zardzewiałych, dzięki połączeniu kwasu z rdzą. Oczywiście, jest to wynik zupełnie różny od wyniku otrzymywanego sposobem według niniejszego wynalazku.

Zaznaczyć trzeba powtórnie, że zarówno ilość, jak i rodzaj miatko rozdrobnione-

go materiału obojętnego można zmieniać w szerokich granicach, a w pewnych warunkach składnik ten można nawet zupełnie pominąć; stężenie fosforanów w roztworze można również zmieniać w szerokich granicach, lecz pożądane jest stosowanie roztworu dość mocnego, aby dostateczna ilość chemikaliów, stykając się z powierzchnią metalu, wywoływała pożądaną reakcję. Następnie, aby osiągnąć dobre wyniki, fosforany należy wprowadzać w taki sposób, by kwasowość roztworu mieściła się w granicach, podanych w przepisie, przy czym należy również utrzymywać podobny do podanego w przepisie stosunek między ilością wolnego kwasu, oznaczaną przy pomocy metyloranżu, a całkowitą kwasowością, oznaczaną zapomocą fenoloftaleiny. Fosforany żelaza, manganu i cynku można stosować zasadniczo jedne zamiast drugich, chociaż z punktu widzenia manipulacji z suchym proszkiem fosforanowym najodpowiedniejszym jest mangan, również i z tego względu, że nie ulega on zmianie wskutek utlenienia, jak się to dzieje z dwuzasadowym fosforanem żelazowym. Ponadto pożądana jest, chociaż niekonieczna, obecność fosforanu żelazowego, sprzyjająca utrzymywaniu materiału obojętnego w zawiesinie. Ilość miedzi lub innego metalu, słabiej zasadowego niż żelazo i zawartego w roztworze, może się zmieniać w szerokich granicach, jeżeli zastosować środki, zapobiegające zbyt niemu odchyleniu od pożądaney kwasowości, jako wynikowi użycia związków, zawierających metal, oraz jeśli użyć środka utleniającego, którego składnik metalowy można zastosować do wytworzenia zadowalającej powłoki, zwiększającej się wraz z ilością obecnego czynnika utleniającego. W podanym przepisie zastosowano roztwór miedzi o stężeniu od 0,5 do 1%. Przy użyciu ołowiu lub srebra w dodatku do miedzi ilości powyższe oczywiście ulegają odpowiedniej zmianie.

Nieraz procentowość miedzi w roztwo-

rze może się zmieniać w zależności od stężenia innych chemikaliów w roztworze, lecz stężenie roztworu, podane powyżej, daje ilość chemikaliów, wystarczającą, aby ilość roztworu, łatwo zatrzymywana przez powierzchnię metalową, wytwarzała dobrą powłokę; wskutek tego też wyższe stężenie jest niepotrzebne. Rozcieńczenie materiału zmniejsza ilość chemikaliów, jaką może zatrzymać metal, dzięki czemu wytworzona powłoka jest cieńsza, a prócz tego bardziej rozcieńczony roztwór reaguje mniej energicznie tak, iż łatwo wogóle osiągnąć taki stopień rozcieńczenia, przy którym wytwarza się zaledwie nieznaczna powłoka.

Jeżeli zwiększyć zawartość miedzi, zachowując bez zmiany skład chemikaliów w wyżej podanych stosunkach, to wzrost jej do 1% lub więcej powoduje powstawanie powłoki miększej i słabiej przylegającej, przyczem dobroć powłoki zmniejsza się w miarę wzrostu zawartości miedzi, aż wreszcie otrzymywana powłoka staje się zupełnie bezwartościowa. Zmniejszenie ilości miedzi poniżej podanej ilości obniża aktywność, a powłoka jest niedostateczna, jeśli stężenie miedzi spada poniżej 0,3% w przypadku stosowania azotanu miedziowego, jako środka utleniającego. Podczas natryskiwania, smarowania roztworem lub wprowadzania go w postaci błonki na metal, metal ten albo roztwór lub metal i roztwór mogą być nagrzane, jeśli zaś i metal i roztwór znajduje się początkowo w zwykłej temperaturze pokojowej to metal można wprowadzać od razu do pieca lub też przed rozpoczęciem ogrzewania można zastosować pewną przerwę. Reakcja roztworu według podanego przepisu nie jest energiczna, dopóki temperatura nie zostanie podniesiona, i powłoka, wytworzona w tych warunkach, jest gorsza. Z tego właśnie powodu nie jest pożądane odkładanie ogrzewania dłużej, jak na 5 minut po wprowadzeniu roztworu.

Zwykle wysychanie roztworu zachodzi jednocześnie z chemiczną reakcją, powodu-

jącą powstawanie powłoki, a zmniejszanie się ilości wody zwykle równoważy zużycie chemikaliów czynnych tak, iż roztwór zachowuje stale skuteczne stężenie aż do całkowitego wyschnięcia, a jednocześnie cała ilość odczynników, wytwarzających powłokę, zostaje zużyta jeszcze przed zupełnym wyschnięciem roztworu. O ile w zwykłych warunkach niema czasu na to, aby zapewnić całkowitą reakcję, to można zmniejszyć szybkość parowania, stosując kwas mleczny lub inny materiał, opóźniający wysychanie i nie zakłócający reakcji chemicznej, a także nie utrudniający usuwania wyschłej pozostałości.

Jak zaznaczono powyżej, najodpowiedniejsze są materiały, wytwarzające powłokę fosforanową, lecz istnieją również pewne kwasy organiczne, których zastosowanie daje podobne wyniki. Takimi kwasami, najłatwiejszymi do stosowania są: szczawowy, malonowy i winowy. Można by również stosować inne kwasy organiczne, lecz czas ich reakcji w łatwo dostępnych temperaturach jest znacznie dłuższy od czasu, wymaganego w razie użycia jednego z trzech wymienionych kwasów.

Wyliczanie wszelkich możliwych modyfikacji przy stosowaniu rozmaitych kwasów nie ma istotnego znaczenia, zwłaszcza że przepis, podany powyżej, jest najlepszy. Podaje się poniżej jedynie przepis stosowania kwasu szczawowego. Dobrze wyniki daje nasycony roztwór kwasu szczawowego, zawierający dostateczną ilość ziemi folarskiej lub jej równoważnika, w celu zatrzymania roztworu na zwilżonej powierzchni oraz usunięcia pozostałości w postaci sproszkowanej, oraz zawierający siarczyn sodowy w ilości, równej w przybliżeniu $\frac{1}{15}$ ilości kwasu szczawowego, i taką samą ilość dwutlenku manganu, jak siarczyny sodowego. W przypadku zastosowania innych kwasów, zdolnych do reakcji z rdzą żelazną oraz do wytwarzania nierozpuszczalnych soli z żelazem, a więc w

przypadku użycia kwasu malonowego i winowego z dostateczną ilością czynnika utleniającego, któremu towarzyszy materiał przyspieszający, zawierający metal w rozpuszczalnym roztworze, właściwe są stosunki ilościowe dające szybką reakcję, prowadzącą do wytworzenia żądanej powłoki podczas wysychania roztworu. Wytworzona powłoka nie służy do właściwego barwienia lub powlekania powierzchni, lecz stanowi jedynie powłokę, ułatwiającą przyleganie farby.

W razie potrzeby można do roztworu dodać alkoholu, który sprzyja zwilżaniu metalu roztworem, lecz wielka ilość alkoholu osłabia reakcję chemiczną. Zwykle nie jest on konieczny do usuwania smarów. W przypadku, gdy część powierzchni jest pokryta smarem, na czystych częściach metalu zaczyna się wytwarzać powłoka, która stopniowo wytwarza się dalej pod smarem, dzięki czemu smar pozostaje na powierzchni powłoki i może być usunięty wraz z ziemią folarską, która tworzy łatwo dającą się ścierać warstwę. Tak więc za jednym zachodem smar zostaje z powierzchni metalu usunięty, bez konieczności stosowania jakiegokolwiek specjalnego rozpuszczalnika smarów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki powierzchni przed-

miotów z cynku lub żelaza, w celu usunięcia z nich plam tłustych, smarów lub innych substancji obcych oraz jednoczesnego wytworzenia na nich jednolitej powłoki, stanowiącej podłoże pod farbę, znamieny tem, że przedmioty te pokrywa się warstwą roztworu wodnego, zawierającego kwas lub sól (np. kwas szczawiowy, winowy lub malonowy albo jeden lub kilka dwuzasadowych ortofosforanów) zdolnych do reakcji z powlekany metal i do wytwarzania nierozpuszczalnej naogół soli tego metalu, środek przyspieszający (np. azotan miedzi, dwutlenek manganu lub siarczki sodu) oraz obojętny chemicznie materiał chłonny, wytwarzający z tłuszczem (smarem) lub innymi substancjami ciała łatwo usuwalne, poczem wytworzony osad usuwa się z powierzchni przedmiotów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako obojętny materiał chłonny stosuje się ziemię folarską.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że rodnik azotanowy, użyty w charakterze środka przyspieszającego, stosuje się w ilości, równej w przybliżeniu $\frac{1}{8}$ ilości rodnika fosforanowego.

Metal Finishing Research
Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

