

Wydano 19 lipca 1940 r.

48a, 9/00

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

48a

Nr 28863.

Kl. ~~48 a, 16.~~
C23b 9/00

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania warstw ochronnych na metalach lekkich i ich stopach.

Zgłoszono 24 lutego 1938 r.

Udzielono 14 lipca 1939 r.

Pierwszeństwo: 13 kwietnia 1937 r. dla zastrz. 1, 2; 25 lutego 1937 r. dla zastrz. 3, 4;
22 września 1937 r. dla zastrz. 5, 6, 7 (Niemcy).

Proponowano już wielokrotnie, aby na magnezie i jego stopach wytwarzać warstwy fluorkowe przez traktowanie anodowe. Stosuje się przy tym bądź elektrolit stopiony, np. obojętne lub kwaśne fluorki potasowcowe względnie ich mieszaniny, wielofluorki potasowców i amonu, bądź też roztwory tego rodzaju związków w moczniku. W przypadku stosowania elektrolitów stopionych niezbędne są jednak zawsze mniej lub bardziej podwyższone temperatury, co pociąga za sobą straty substancji; prócz tego wskutek ich prawie zawsze kwaśnego charakteru nadżerają one większość materiałów. Niedogodności te są powodowane przeważnie dużą prężnością pary fluorowodoru w tego rodzaju sto-

pach. Z tych powodów nie brakło również usiłowań dojścia do celu za pomocą środków prostszych. Na przykład, można wytwarzać warstwy fluorkowe już w zwykłej temperaturze za pomocą obojętnych soli potasowców stosując przy tym jako rozpuszczalnik alkohole jedno- lub wielowodorotlenowe względnie ich mieszaniny z wodą. W końcu proponowano również stosowanie wodnych roztworów fluorków potasowcowych, przy czym polecano stosować stężenie 3 — 4% NaF.

Stwierdzono jednak, że za pomocą wodnych roztworów fluorków można wytwarzać na magnezie i stopach magnezu tylko bardzo cienkie i niejednorodne warstwy; ponadto stopy magnezu przy trak-

towaniu anodowym ulegają w znacznym stopniu nadżeraniu, przez co powłoka, utworzona na początku, zostaje ponownie miejscami zupełnie usunięta.

Według wynalazku otrzymuje się za pomocą wodnego elektrolitu w zwykłej temperaturze znacznie mocniejsze, gęstsze i całkowicie jednorodne powłoki fluorkowe na metalach lekkich, np. aluminium, magnezie oraz ich stopach, jeśli jako elektrolit stosuje się prawie lub zupełnie nasycone roztwory mieszanin takich fluorków obojętnych, które posiadają w temperaturze pokojowej (20°C) rozpuszczalność w wodzie, wynoszącą co najmniej 30% (30 g bezwodnej substancji w 100 g roztworu). Jako składniki mieszaniny należy wymienić przede wszystkim fluorek potasu (*KF*) oraz obojętny fluorok amonu. Można również stosować fluorokrzemiany względnie mieszaniny tych soli z obojętnymi fluorkami potasowców.

Zamiast mieszanin fluorków elektrolity mogą zawierać tylko jeden z wymienionych fluorków. Należy jednak zaznaczyć, że w tym przypadku należy zastosować wyższe napięcia w celu utrzymania gęstości prądu celowo około 2 amp/dm². Następnie elektrolity zawierające tylko jeden fluorok mniej się nadają do wytwarzania warstw ochronnych na stopach aluminium.

Czas traktowania w elektrolicie wynosi około 3 — 5 minut, gdy stosuje się roztwór mieszaniny fluorków i napięcie od 50 do 80 woltów lub roztwór zawierający tylko jeden fluorok i napięcie o mniej więcej 50% wyższe.

Możliwość wytwarzania według wynalazku mocniejszych, gęstszych i mocniej przylegających warstw fluorku jest powodowana prawdopodobnie tym, że przy dużych stężeniach elektrolitu potencjał wyładowania fluorku na anodzie może być stale utrzymywany bez osiągnięcia napięcia rozkładowego wody. W przypadku stoso-

wania dawniej zalecanych elektrolitów rozpuszczonych przekracza się wcześniej lub później napięcie rozkładowe wody, co powoduje jednoczesne wyładowanie tlenu na anodzie, a tym samym tworzenie tlenku na niej. Zjawisko to pociąga za sobą z kolei powstawanie niejednorodnej warstwy na metalu poddawany traktowaniu. Warstwy, wytwarzane w rozcieńczonych roztworach wodnych, słabiej przylegają i przy pocieraniu dają się łatwo usunąć co najmniej częściowo, natomiast powłoki wytworzone w roztworach stężonych są znacznie mocniej połączone z metalem podstawowym, z którego dają się usunąć tylko przez szmerglowanie lub w podobny sposób. Wskutek tego tworzą one znacznie lepszy i pewniejszy podkład pod lakiery, a prócz tego same przez się nadają metalowi podstawowemu znaczną odporność na nadżeranie.

Chemiczną i mechaniczną wytrzymałość warstw ochronnych zawierających fluorki, wytworzonych w powyżej opisany sposób na metalach lekkich i ich stopach, można jeszcze bardziej polepszyć. W tym celu zastosowany elektrolit powinien obok fluorków zawierać również pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe fosforany potasowców lub amonu, najlepiej zaś sole drugorzędowe. Fosforanem można zastąpić 10 do 90% ilości fluorku, zawartej według wynalazku w roztworze. Stwierdzono, że w celu uzyskania nadających się do użytku warstw ochronnych na metalu stężenie mieszanin soli w roztworze powinno być wyższe od 200 g/litr, przy czym stwierdzono, że szczególnie dobre wyniki dają roztwory o stężeniu 400 — 500 g/litr.

Ilość fosforanu w dodawanych do wody mieszaninach fluorku i fosforanu ma duże znaczenie. W przypadku większych zawartości fosforanu otrzymuje się warstwy ochronne grubsze, chłonniejsze, a tym samym bardziej nadające się do za-

mierzonego dodatkowego zgęszczania według znanych sposobów, natomiast mniejsze zawartości fosforanu dają co prawda warstwy cieńsze, jednakże nie wymagające dodatkowego zgęszczania.

W zależności od składu elektrolitu i rodzaju stopów lekkich metali, które mają być traktowane, stosuje się przy początkowej gęstości prądu od 5 do 10 amp/dm² napięcia od 50 do 120 woltów.

Czas traktowania anodowego, przeprowadzanego bez dopływu ciepła z zewnątrz, wynosi od 30 sekund do 10 minut.

Przykład I. W wodnym roztworze, który obok 25% fluorku potasu zawiera 30% fluorku amonu, traktuje się anodowo w zwykłej temperaturze (20—25°C) przedmiot ze stopu magnezowego o zawartości około 2—3% cynku i 5—6% glinu. Napięcie, niezbędne do utrzymania gęstości prądu około 2 amp/dm², wynosi 60—80 woltów. Po traktowaniu w ciągu 4 minut przedmiot wyjmuje się z kąpeli, wymywa i suszy. Wytworzona warstwa jest nadzwyczaj równomierna i chłonna, a więc nadaje się do dodatkowego zgęszczania, przy czym nadaje ona przedmiotowi zwiększoną odporność na nadżeranie.

Przykład II. Blachę walcowaną ze stopu zawierającego 93% glinu i 7% magnezu traktuje się anodowo w wodnym roztworze, który w 100 częściach wagowych wody obok 36 części wagowych obojętnego fluorku amonu zawiera również 8 części wagowych obojętnego fluorku potasu, przy czym stosuje się gęstość prądu 2 amp/dm² oraz napięcie 60—80 woltów. Po traktowaniu w ciągu 5 minut blachę wyjmuje się z kąpeli, przemywa i suszy. Otrzymuje się równomierną warstwę ochronną, chłonną, pokrywającą całą powierzchnię i nadającą się szczególnie dobrze do dodatkowego zgęszczania oraz stanowiącą dostateczną ochronę przeciwko nadżeraniu.

Przykład III. W roztworze obojętnego fluorku amonu o zawartości około 475 g NH_4F w 1 litrze zawieszają się w zwykłej temperaturze (20 — 25°C) blachy z rozmaitych stopów magnezu (zawierających np. 2,5% *Mn* lub 9% *Al*, 1,5% *Zn*, 0,8% *Mn*) i następnie polaryzuje anodowo. W ciągu 3 minut przez odpowiednie podwyższenie napięcia (50—140 woltów) utrzymuje się obciążenie 2 amp/dm². Po upływie tego czasu blachy są pokryte zupełnie spoistą, gęstą, białą względnie szarobiałą powłoką, przylegającą mocno do podłoża.

Przykład IV. W elektrolicie składającym się z 300 części wagowych obojętnego fluorku potasu, 50 części wagowych drugorzędowego fosforanu amonu i 400 części wagowych wody umieszcza się w zwykłej temperaturze przedmiot ze stopu magnezowego (98,5% magnezu, 1,5% manganu) i poddaje traktowaniu anodowemu. Napięcie zwiększa się do 120 wolt, przy czym nastawia się najwyższą gęstość prądu na 5 amp/dm². W ciągu 2 minut następuje spadek natężenia o prawie 90%. Traktowanie zostaje skończone po 3 minutach. Na powierzchni metalu wydzieliła się gęsta, szarobiała powłoka ochronna o dużej odporności na nadżeranie.

Przykład V. Przedmiot ze stopu glinowego (95% glinu, 5% magnezu) traktuje się anodowo w roztworze, który składa się z 200 części wagowych obojętnego fluorku potasu, 100 części wagowych drugorzędowego fosforanu amonu i 400 części wagowych wody. Napięcie stosuje się 60—80 woltów, początkową zaś gęstość prądu od 5—7 amp/dm², która w ciągu paru minut spada do około 1/4 swej wartości. Po upływie 5 minut przedmiot wyjmuje się z kąpeli, przemywa krótko i suszy. Otrzymuje się białą, spoistą, gęstą powłokę odporną na nadżeranie, która nie wymaga dodatkowego zgęszczania.

Korzystny wpływ dodatku fosforanu, wprowadzanego według wynalazku do

elektrolitu zawierającego fluorek, występujący w anodowo wytwarzanej warstwie ochronnej, uwidoczniło się w poniższej tabeli, w której w kolumnie 2 podano ilość wodoru wywiązującego się w eudiometrze wypełnionym wodą wodociągową na blaszce niepotraktowanej, w kolumnie 3 — ilość wodoru wywiązującego się na stopie magnezowym (98,5% *Mg*, 1,5% *Mn*) potraktowanym tylko mieszaniną fluorków według przykładu I, a w kolumnie 4 — na tymże stopie, zaopatrzonym w warstwę ochronną według przykładu IV. Z tego zestawienia wynika jasno, że najlepsze wyniki uzyskuje się w elektrolitach, które oprócz fluorków zawierają dodatek fosforanu drugorzędowego. Jak wynika z zestawienia liczbowego nadżeranie przedmiotu, potraktowanego anodowo w roztworach zawierających fosforan, ustaje całkowicie po upływie 3 dni. Zjawisko to można objaśnić tak, że następuje dodatkowe pęcznienie powłoki, a więc do pewnego stopnia samorzutne dodatkowe zgęszczenie, które praktycznie biorąc przerywa dalszy dostęp środka nadżerającego do powierzchni metalu.

Czas działania w eudiometrze w dniach	Ilość wodoru wywiązującego się na 1 dm ² powierzchni w centymetrach sześciennych		
	Niepotraktowany	Potraktowany anodowo w roztworze zawierającym $KF + NH_4F$	Potraktowany według przykładu IV
1	19	6	7
2	32	10	12
3	45	14	14
4	60	18	14
5	69	23	14
6	81	28	14
10	130	46	14
20	246	84	14

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania warstw ochronnych na metalach lekkich i ich stopach przez anodowe fluorowanie z zastosowaniem elektrolitu wodnego, znamienno tym, że jako elektrolit stosuje się nasycone lub prawie nasycone wodne roztwory mieszaniny fluorków, której rozpuszczalność w wodzie wynosi co najmniej około 30%.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienno tym, że jako elektrolit stosuje się roztwór mieszaniny obojętnych fluorków potasu i amonu.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, w zastosowaniu do wytwarzania warstw ochronnych na magnezie i jego stopach, znamienno tym, że jako elektrolit stosuje się roztwór wodny tylko fluorku potasu lub tylko fluorku amonu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienno tym, że przeprowadza go się bez doprowadzania ciepła z zewnątrz.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienno tym, że do elektrolitu dodaje się pierwszorzędowych, drugorzędowych lub trzeciorzędowych, najkorzystniej zaś drugorzędowych, fosforanów potasu lub amonu.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienno tym, że stosuje się roztwór mieszaniny soli o stężeniu zawartym w granicach od 200 g/litr do stanu nasycenia, najkorzystniej pomiędzy 400 i 500 g/litr.

7. Sposób według zastrz. 5 i 6, znamienno tym, że ze 100 części wagowych użytych fluorków 10—90 części zastępuje się fosforanem.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.