

Warszawa, 7 października 1933 r.

C23f 7/08

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18463.

Kl. 48 d, 4/01.

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

48 d, 7/08

Sposób wytwarzania powłoki fosforanowej na powierzchni metalowej.

Zgłoszono 29 października 1931 r.

Udzielono 23 maja 1933 r.

Pierwszeństwo: 7 lipca 1931 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest wytwarzanie powłok fosforanowych na metalach w stosunkowo krótkim czasie i przy obniżonej temperaturze. W szczególności wynalazek ma na celu skrócenie czasu i (albo) obniżenie temperatury, potrzebnej przy wytwarzaniu przeciwrzecznej powłoki fosforanowej na powierzchniach żelaznych lub stalowych.

Do wytwarzania powłok fosforanowych na powierzchniach metalowych stosuje się rozmaite kąpiele. Dla osiągnięcia dobrych wyników stosuje się rozcieńczoną kąpiel, w której kwas albo kwaśne fosforany działają na powierzchnię metalu i tworzą, jako integralną jej część stosunkowo nierozpuszczalne powłoki fosforanowe. Takie powłoki tworzą się dopiero wówczas, kiedy kąpiel osiągnie pewną granicę kwasowości oraz stężenia fosforanów, przyczem sto-

sunek rozmaitych składników zmienia się znacznie dla różnych fosforanów oraz w zależności od innych warunków modyfikujących, lecz oznaczony jest zwykle określeniem „stosunek równowagi”. Innymi słowy, jeśli kąpiel fosforanowa wytworzy powłokę na powierzchni metalowej, znaczy to, że jest ona w równowadze względem danego metalu. W przeciwnym razie nie znajduje się ona w stanie równowagi.

Działanie zrównoważonym roztworem polega na reakcji kwasu albo kwaśnego fosforanu w roztworze na powierzchnię metalową oraz wytworzenie na tej powierzchni metalowej stosunkowo nierozpuszczalnych fosforanów, stanowiących zasadniczo jedną całość z daną powierzchnią. Wynikiem tego działania na metal jest wywiązywanie się wodoru. Wynalazek niniejszy w najszerszym ujęciu polega na usuwaniu

tego wodoru w taki sposób, iż na powierzchni metalu nie wytwarza on warstewki gazowej. To usuwanie wywiązującego się wodoru pozwala w niezmiennych pozostałych warunkach na znaczne skrócenie czasu, potrzebnego do wytworzenia powłoki na metalu.

Dostateczne i szybkie usuwanie wywiązującego się wodoru w celu znacznego przyspieszenia procesu powlekania można osiągnąć przy pomocy rozmaitych środków utleniających. Środek utleniający, stosowany w poszczególnych kąpielach, łączący się z wywiązującym wodorem i obniżający widoczne powstawanie pęcherzyków na powierzchni metalu, będzie skuteczny do celu skracania czasu trwania procesu, lecz oczywiście, należy unikać stosowania takich środków, któreby po wprowadzeniu do kąpeli działały szkodliwie na samą powłokę.

Dla kąpeli, zawierającej fosforany żelazawe, należy ostrożnie dobierać środek utleniający, aby uniknąć nadmiernego działania na te fosforany. W takiej kąpeli zwykle środki utleniające, a więc np. powietrze, nadtlenek wodoru, zwykle manganiany, nadmanganiany, chromiany i dwuchromiany oraz chinon działają na zawarty w niej fosforan żelazawy i strącają nierozpuszczalne fosforany, wywiązując jednocześnie nieco wolnego kwasu fosforowego. Dzięki zwiększonej kwasowości kąpeli potęguje się działanie tej kąpeli na powierzchnię metalową, a jednocześnie wzrasta zamiast się obniżyć wydzielanie się pęcherzyków i powstawanie warstwy wodorowej. Z tego powodu, a także skutkiem zakłócenia równowagi kąpeli, stosowanie takich środków utleniających w kąpeli, zawierającej fosforany żelazawe, raczej zwiększa czas trwania procesu zamiast go skracać.

Dwutlenek manganu oraz uwodorniony tlenek manganu działają na żelazo dwuwartościowe w kąpeli przeciwrdzewnej,

lecz wprowadzają one do kąpeli również mangan, który łączy się z wolnym kwasem fosforowym na dwuwodorowy fosforan manganu, stanowiący cenny składnik kąpeli przeciwrdzewnej. Z tego względu oba te czynniki utleniające mają pewną wartość, a nawet dwutlenek manganu znajduje się w handlu, lecz po wprowadzeniu tych środków do kąpeli, zawierającej fosforan żelazawy, nie zmniejszają one warstwy wodorowej i dlatego nie są odpowiednie do celów niniejszego wynalazku.

Ze względów powyższych najlepiej jest do kąpeli, zawierającej fosforan żelazawy, stosować środki utleniające, które nie reagują z żelazem dwuwartościowym, a zato reagują szybko z wodorem, zmniejszając w ten sposób skutecznie jego warstewkę. Jako przykłady takich środków utleniających mogą służyć: azotany, azotyny i siarczyny. Można stosować najrozmaitsze z tych soli, lecz należy dobierać sole metali, nie działających szkodliwie na kąpiel. W przypadku kąpeli, służącej do obróbki żelaza, niepożądane jest wprowadzanie soli metalu o niższym potencjale elektrycznym, ponieważ obecność takiego metalu obniża odporność wytworzonej powłoki przeciw rdzy, a także wykazuje skłonność do wytwarzania luźnej i niedostatecznej powłoki, jeśli ilość takiego metalu i warunki jego zastosowania nie zostały starannie uregulowane. Naprzykład dopuszczalna jest w kąpeli obecność pewnej ilości miedzi, przyspieszającej znacznie omawiany proces, lecz ilość miedzi oraz kwasowość kąpeli i t. d. należy dokładnie uregulować, aby otrzymać dobrze przylegającą powłokę i nawet w najlepszym razie otrzymana powłoka nie jest w takim stopniu przeciwrdzewna, jak powłoka bezmiedziowa, jeśli jej nie poddać bezpośrednio dalszej obróbce. Dlatego też, mówiąc ogólnie, aby otrzymać zadowalającą powłokę przeciwrdzewną należy do obróbki żelaza stosować sole metali o potencjale, nie niższym

od żelaza, przyczem najodpowiedniejsze-
mi okazały się sole potasowców i wapniow-
ców. W handlu łatwo jest dostępny azotan
sodowy, który okazał się zupełnie wystar-
czający. Pewna ilość azotanu wapniowego,
stanowiącego zanieczyszczenie handlowego
azotanu sodowego, nie wpływa ujemnie na
wynik działania, a nawet prawdopodobnie
przyspiesza proces.

Można również wprowadzać w nie-
wielkich ilościach kwas azotowy, jako ta-
ki, przyczem wykazuje on działanie utle-
niające, podobne do działania azotanów,
lecz zwiększa kwasowość kąpeli i dlatego
wykazuje pewną dążność do zniszczenia
równowagi kąpeli. Z tego względu odpow-
iedniejsze są sole niż kwas.

Wolframian sodowy działa względem
wodoru jako środek utleniający, nie naru-
szający żelaza dwuwartościowego, wytwa-
rza on powłoki bardzo szybko, lecz są one
stosunkowo miękkie. Z drugiej strony po-
mimo, że octan uranylu nie przyspiesza
reakcji w takim stopniu, jak azotan sodo-
wy, to jednak powłoka, wytworzona na że-
lazie przy użyciu octanu uranylu w kąpeli
fosforanowej, jest bardzo twarda i dosko-
nale przylega oraz może być w wysokim
stopniu polerowana „wełną” stalową, lecz
jest stosunkowo cienka.

Octan uranylu należy do grupy środ-
ków utleniających, działających w pewnym
stopniu na żelazo dwuwartościowe, lecz
reagujących z niem znacznie wolniej niż
z wodorem tak, iż główną ich reakcją w
kąpeli jest reakcja z wodorem, i chociaż
środki te dla kąpeli, zawierającej fosfo-
ran żelazawy nie są tak skutecznymi czyn-
nikami przyspieszającymi, jak środki utle-
niające grupy omówionej poprzednio, to
jest nie działające na żelazo dwuwarto-
ściowe, to jednak wykazują one pew-
ne działanie przyspieszające, ponieważ
zmniejszają warstwę wodoru.

Innymi przykładami takich środków u-
tleniających są zwykle chlorany, bromia-

ny i jodany oraz takie związki organicz-
ne, jak błękit metylenowy.

Pomimo, że wyliczono pewną ilość
przykładów środków utleniających sku-
tecznych we wszystkich zwykłych kąpie-
lach fosforanowych do powlekania metali
oraz przykłady dla dwu innych grup, z
których jedna jest mniej pożądana w
przypadku, gdy kąpiel zawiera fosforan
żelazawy, druga zaś w kąpeli zawierają-
cej fosforany żelazawe jest szkodliwa dla
celów niniejszego wynalazku, to jednak
rozumie się, że wymieniony spis nie sta-
nowi ograniczenia wynalazku, a raczej jest
wyliczeniem przykładów.

Wynalazek niniejszy ma specjalnie na
celu wytwarzanie przeciwrzecznych po-
włok na powierzchniach żelaznych i stalo-
wych w ciągu stosunkowo krótkich okre-
sów czasu, lecz szersze jego zastosowanie
zmierza również do użycia go do wytwa-
rzania powłok fosforanowych na cynku i
magnezie, jak również do stosowania go
do skracania czasu wytwarzania powłok fo-
sforanowych na powierzchniach żelaznych
i stalowych w przypadku użycia miedzi,
również jako środka przyspieszającego.

Poniżej podano określony przykład
zastosowania wynalazku z tem zastrzeże-
niem, że nie stanowi on ograniczenia wy-
nalazku, lecz służy jedynie jako przykład
wyjaśniający, od którego w praktyce mo-
gą się zdarzać liczne odchylenia, z zach-
owaniem jednak zasad wynalazku, wyło-
żonych w załączonych zastrzeżeniach pa-
tentowych.

Najszerzej obecnie stosowana kąpiel fo-
sforanowa do wytwarzania powłok prze-
ciwrzecznych na powierzchniach żelaz-
nych i stalowych wytwarzana jest i uzu-
pełniana przy pomocy sproszkowanego
fosforanu dwuwodorowego, otrzymanego
przez rozpuszczenie żelazo-manganu w
gorącym kwasie fosforowym oraz następ-
ne oziębienie roztworu i oddzielenie oდეń
wytworzonych krystalicznych fosforanów.

Działanie tego rodzaju kąpeli można tak przyspieszyć, że reakcja zostaje zakończona w ciągu trzech do 15 minut, zależnie od charakteru obrabianej powierzchni oraz innych warunków; przyspieszenie to osiąga się przez dodatek do takiej kąpeli około 12,6 g handlowego azotanu sodowego na 4 litry kąpeli. Przyspieszające działanie azotanu sodowego można osiągać w mniejszym lub większym stopniu, zmieniając odpowiednio użyte ilości tej soli, lecz ilość przytoczona powyżej okazała się bardzo odpowiednia. Kąpiel można utrzymywać dodając w celu uzupełnienia jej 3,65 kg azotanu sodowego na każde 110,35 kg sproszkowanego fosforanu. To utrzymuje kąpiel zasadniczo w warunkach, wytworzonych po dodaniu azotanu sodowego w ilości podanej powyżej.

Powłoka, otrzymana z kąpeli, do której dodano azotanu sodowego, nie zmienia znacznie swego składu skutkiem tego dodatku, a także jej efekt przeciwrdzewny nie zmienia się znacznie. Korzystnym wynikiem jest tu skrócenie czasu trwania procesu do drobnej części tego czasu, jaki był potrzebny do wykonania reakcji bez dodatku azotanu sodowego.

W przypadku zastosowania środków utleniających różnych od azotanu sodowego ilość tych środków może się zmieniać w szerokich granicach, lecz najlepiej jest stosować ilość, równoważną podanej powyżej ilości azotanu sodowego.

Przyspieszające działanie środków utleniających pozwala na stosowanie kąpeli o temperaturze niższej od temperatury wrzenia, a tem samem pozwala obniżyć temperaturę procesu i zmniejszyć niebezpieczeństwo grubszego wykrystalizowania na metalu, znanego pod nazwą „iskrzenia się” i to jest drugą zaletą wynalazku w przypadku gdzie iskrzenie się okazało się szkodliwe.

Jeśli proszek uzupełniający przygotowany jest przez dodanie azotanu sodowe-

go albo potasowego do fosforanu manganowego, to następuje między nimi powolna reakcja, zupełnie niepożądana. Jeśli więc między mieszaniem tych materiałów, a użyciem proszku upływa dość długi przeciąg czasu, to zaleca się przed mieszaniem azotanu z fosforanem opylić go jakimkolwiek obojętnym materiałem. Do tego celu bardzo odpowiedni jest sproszkowany węglan wapnia. Mieszanina 2,23 kg fosforanu wapniowego, dokładnie zmieszanego z 3,65 kg azotanu sodowego i 110,35 kg fosforanu magnezowego jest trwała przez długi przeciąg czasu bez niepożądanej reakcji, a wapń w tej ilości nie stanowi szkodliwego dodatku do składników kąpeli. W pewnych warunkach zamiast węglanu wapniowego można stosować węglan cynku.

Wprowadzenie miedzi przyspiesza proces i z tego punktu widzenia jest pożądane, zwłaszcza, jeśli roztwór przeznaczony jest do użytku znacznie poniżej temperatury wrzenia, a powłoka ma być pomalowana albo pokryta emalją. Kąpiel, zawierająca miedź wymaga ostrożności w doborze odpowiedniego stosunku zbiorników, lecz te ostrożności wynagrodzone zostają w pewnych warunkach specjalnymi korzyściami.

Odpowiedni roztwór można wytworzyć, dodając do 4 litrów wody 140 gramów dwuwodorowego fosforanu cynkowego i 28 g azotanu miedzi. Metal, przeznaczony do powleczenia, można zanurzyć w takim roztworze. Jeśli roztwór jest świeżo przygotowany, to należy go przez pewien czas pozostawić w spokoju, aby mogła w nim zajść hydroliza i aby się mogła w nim wytworzyć równowaga (przybliżona). Następuje to w ciągu około 2 godzin w temperaturze około 21°C. W wyższych temperaturach wynik ten osiąga się prędzej, lecz dla powodów, podanych poniżej, lepiej jest trzymać roztwór w przybliżeniu w takiej temperaturze, w jakiej ma być on użyty.

Skoro roztwór stał przez pewien czas, potrzebny do osiągnięcia przybliżonego stanu równowagi, można obrabiany przedmiot zanurzyć w roztworze i pozostawić w nim aż do wytworzenia powłoki. Ponieważ podczas reakcji powlekania wydzielą się niewielka ilość wodoru lub innego gazu, więc czasu reakcji nie można ustalić przy pomocy wydzielania się pęcherzyków. Przy użyciu opisanego roztworu w temperaturze 21°C zwykły czysty wyrób żelazny zostaje całkowicie powleczony w ciągu 2 minut. Oczywiście dokładny czas powlekania zmienia się w zależności od użytego metalu lub stopu metalowego, przeznaczonego do powlekania oraz w zależności od charakteru powierzchni, przyczem powierzchnie bardzo twarde i gładkie wymagają więcej czasu do powleczenia niż powierzchnie przeciętne.

Roztwór, wytworzony z tych samych składników w takim samym stosunku można stosować w niższej temperaturze, jeśli to jest pożądane, lub też w temperaturze podwyższonej aż do wrzenia. Oczywiście czas reakcji zmienia się wraz z temperaturą. We wrzącym roztworze otrzymuje się zwartą powłokę w ciągu 10 — 15 sekund dla przeciętnego przedmiotu. Temperaturę, w której należy użyć roztwór, można określać dowolnie z jednej strony w zależności od żądanej szybkości reakcji, a z drugiej strony — licząc się z niedogodnością utrzymywania podwyższonej temperatury. Roztwór można z łatwością stosować w zwykłych temperaturach, co jest zwłaszcza pożądane w przypadkach, gdzie brak instalacji grzejnych. Dalej należy zaznaczyć, że w przypadkach, gdzie temperatury nie podnosi się w znaczniejszym stopniu, ścianki zbiornika służącego do przechowywania roztworu, można bezpiecznie pokryć smołą lub innym materiałem, skutecznie zapobiegającym reakcji roztworu ze ściankami zbiornika.

W opisanym roztworze, użytym w tem-

peraturze około 21°C oraz zbadanym na kwasowość przy pomocy oranżu metylowego i fenoloftaleiny otrzymano następujące wyniki. 10 cm³ roztworu wymaga około 1 cm³ $\frac{1}{10}$ normalnego wodorotlenku sodowego, aby otrzymać zmianę barwy oranżu metylowego, oraz około 31 cm³ $\frac{1}{10}$ n roztworu wodorotlenku sodowego, aby otrzymać reakcję barwną z fenoloftaleiną. W dalszym ciągu opisu stosunek ten traktowany jest jako 31 jednostek kwasowości całkowitej do 1 jednostki wolnej kwasowości i roztwór o takiej kwasowości całkowitej i roztwór o takiej kwasowości całkowitej nazwany został w dalszym ciągu roztworem 31 punktowym.

Wraz ze wzrostem temperatury potęguje się również hydroliza, skutkiem czego stosunek wolnego kwasu do kwasowości całkowitej jest większy. Zdarza się zresztą, że w wyższej temperaturze właściwy przebieg reakcji wymaga wyższej zawartości kwasu w stosunku do kwasowości całkowitej i dane proporcje i materiały przystosowują się automatycznie pod względem ilości wolnego kwasu do całkowitej kwasowości odpowiednio do wzrostu temperatury.

Aby otrzymywać dobre powłoki w pewnej danej temperaturze i przy pewnym stężeniu roztworu całkowita kwasowość w stosunku do wolnego kwasu musi się zawierać w stosunkowo wąskich granicach. Inaczej mówiąc, w opisanym roztworze okazało się, że obniżenie całkowitej kwasowości w stosunku do wolnego kwasu na 25 : 1 lub jeszcze mniej, pozwala jeszcze na wytwarzanie powłoki, lecz nie tak dobrej, jak przy stosunku 31 : 1. Podobnie przy stosunku 35 : 1 powłoka jeszcze powstaje, lecz także nie dość dobra.

Miedź stosuje się stosunkowo w mniejszej ilości niż fosforan, ponieważ właściwą równowagę otrzymuje się tylko w bardzo wąskich granicach, co wymaga częstego uzupełniania. Można to uskutecznić odpowiednio przy pomocy proszku, zawierającego fosforan cynku i azotan miedzi, korzyst-

nie z węglanem wapnia, nasyconym na azotan przed zmieszaniem w celu opóźnienia w proszku reakcji przed wprowadzeniem go do roztworu. Mieszanina w stosunku 18 części dwuwodorowego fosforanu cynkowego do 8 części azotanu miedzi i 3 części węglanu wapnia działa bardzo dobrze, jako uzupełniacz.

W powyższym roztworze wspomniany jest fosforan cynku; fosforan ten okazał się odpowiedniejszym od fosforanu manganowego lub fosforanu żelaza zarówno do nastawiania kąpieli, jak i do jej uzupełniania. Wykryto, że fosforan cynkowy w niższej temperaturze nie hydrolizuje się z wytworzeniem tak dużej ilości wolnego kwasu w stosunku do kwasowości całkowitej, jak czyni to fosforan manganowy lub fosforan żelaza. Z drugiej strony fosforan cynku w razie podniesienia temperatury do wrzenia hydrolizuje się więcej, wytwarzając większy stosunek procentowy wolnego kwasu do kwasowości całkowitej, niż czyni to fosforan manganu lub fosforan żelaza. Prócz tego we wrzącym roztworze fosforan cynku wykazuje nieraz więcej aktywności, niż fosforany manganu i żelaza i wytwarza dostateczną powłokę przy wyższym stosunku procentowym wolnego kwasu, niżby wytworzył roztwór fosforanu żelaza lub manganu. W wyniku tego wykryto, że hydroliza fosforanu cynkowego w opisanym roztworze daje istotnie najlepszy stosunek wolnego kwasu do kwasowości całkowitej w każdej temperaturze, w jakiej pożądane jest stosowanie roztworu.

W przypadku użycia fosforanu manganowego zamiast fosforanu cynkowego reakcja w niższej temperaturze nie jest tak szybka, a wolna kwasowość jest zbyt wysoka, o ile nie wprowadzić jakiegoś materiału w celu zubożenia w pewnym stopniu wolnego kwasu. Takie zubożenie wolnego kwasu wymaga pewnej wprawy technicznej, a prócz tego pewnego zużycia materiałów. Dlatego też, chociaż roz-

twór fosforanu manganowego można zastosować, jeśli fosforan cynku jest niedostępny, to jednak fosforan manganu nie jest tak skuteczny i nie tak łatwy do kontrolowania podczas pracy.

Podczas powlekania żelaza nieco tego metalu ulega rozpuszczeniu w kąpeli tak, iż roztwór zawiera znaczne ilości fosforanu żelazawego, lecz w razie użycia fosforanu cynku do uzupełniania, stopień hydrolizy utrzymywany jest w pewnych granicach.

Jak zaznaczono poprzednio, stopień hydrolizy fosforanów wzrasta ze wzrostem temperatury. Jeśli temperaturę utrzymywać stałą, lecz wysoką, to przy wzmożonej wolnej kwasowości reakcja zachodząca w tej temperaturze wytworzy dobrą powłokę. Jeśli jednakże roztwór oziębić po ogrzaniu, to będzie on zawierał większą ilość wolnego kwasu, niż to jest potrzebne w tej obniżonej temperaturze, czyli większą ilość kwasu, niż w przypadku, gdyby roztwór był stale utrzymywany w tej niskiej temperaturze. Dlatego też roztwór, uprzednio ogrzany, a następnie ochłodzony, nie da tak dobrych wyników, dopóki wolna kwasowość nie zostanie zubożona aż do granic kwasowości dla niższej temperatury, albo też dopóki roztwór nie zostanie ponownie ogrzany do temperatury, odpowiadającej zawartej w nim ilości wolnego kwasu. Dopuszczalna zmiana w ilości procentowej kwasu w roztworze jest dostatecznie proporcjonalna do zmian wynikających z różnic temperatury tak, iż zwykłe zmiany temperatury pokojowej nie nastroczają trudności, jak to wykazało doświadczenie. Powyższa przestroga dotycząca stosowania roztworu oziębionego dotyczy oczywiście roztworu, który był ogrzany jednorazowo w celu otrzymania szybkiego wyniku, a następnie pozwolono mu ostygnąć dla stosowania go w niskiej temperaturze. W tym przypadku mogłoby być konieczne częściowe zubożenie w celu

osiągnięcia właściwego stosunku kwasowości w niższej temperaturze.

Możnaby stosować inne rozpuszczalne związki miedzi oraz środki utleniające, różne od kwasu azotowego, albo azotan, różny od azotanu miedziowego; lecz kwas azotowy okazał się najlepszym przyspieszczem, a wybór związków miedziowych jest ograniczony koniecznością rozpuszczalności oraz koniecznością stosowania związku, któryby wraz z miedzią nie wprowadzał materiału szkodliwego lub zbytecznego do kąpieli.

Jeśli to jest pożądane, działanie roztworu zawierającego środek utleniający, np. azotan sodowy, można jeszcze przyspieszyć w znacznym stopniu przy pomocy znacznie mniejszej ilości miedzi w roztworze, niż to podano powyżej, nawet jeśli ta ilość jest tak mała, iż zaledwie da się określić w otrzymanej powłoce. Dlatego ilość miedzi w kombinacji z azotanem sodowym lub równoważnemi chemikaljami w odpowiednim stosunku może się zmieniać od 0 do ilości, podanej w powyższym przepisie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania powłoki fosforanowej na powierzchni metalowej znamienny tem, że na powierzchnię metalową żelazną, stalową lub cynkową działa się kwaśnym roztworem fosforanu, zdolnym do wytworzenia powłoki fosforanowej na metalu przez reakcję z nim, przyczem uwalniający się podczas tej reakcji wodór zostaje usuwany z tej powierzchni w miarę wywiązywania się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wodór usuwa się zapomocą środka utleniającego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że używa się środka utleniającego, działającego słabo lub nie działającego wcale utleniająco na żelazo dwuwartościowe w kąpieli.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że środek utleniający składa się z soli metalu o potencjale elektrycznym, równym potencjałowi metalu, przeznaczonego do powleczenia.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że jako soli używa się azotanów.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamienny tem, że jako soli używa się soli potasowców lub wapniowców.

7. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że do kąpieli dodaje się fosforan dwuwodorowy oraz środek utleniający, zdolny do reakcji z wodorem, lecz nie mogący szybko zamienić żelaza dwuwartościowego na trójwartościowe.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że do kąpieli dodaje się ziarnisty fosforan dwuwodorowy oraz azotan sodowy w ilości około 110,35 kg fosforanu na 3,65 kg azotanu.

9. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że do kąpieli dodaje się proszek, zawierający fosforan dwuwodorowy, azotan sodowy oraz materiał obojętny, np. węglan wapnia powlekający fosforan aż do chwili wprowadzenia go do kąpieli.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że do kąpieli dodaje się niewielkie ilości miedzi w celu przyspieszenia reakcji.

11. Sposób według zastrz. 7 — 9, znamienny tem, że jako fosforan stosuje się dwuwodorowy fosforan cynku, a kąpiel stosuje się w temperaturze znacznie niższej od punktu wrzenia.

12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako uzupełniacz kąpieli stosuje się roztwór zawierający dwuwodorowy fosforan cynku, azotan miedzi i węglan wapnia w stosunku 18 : 8 : 3.

Metal Finishing Research
Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.