

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
48a 9/02
OPIS PATENTOWY

Nr 30591

Kl. 48-a, 16

Max Schenk, Bazyleja

C23b 9/02

Sposób wytwarzania nieprzezroczystych, prawie białych i dających się barwić warstw na przedmiotach z aluminium i ze stopów aluminium

Zgłoszono 22 listopada 1938

Udzielono 6 maja 1942

Pierwszeństwo: 24 listopada 1937 (Stany Zjednoczone Ameryki)

Proponowano już wytwarzanie na przedmiotach z aluminium i ze stopów aluminium nieprzezroczystych, prawie białych, dających się barwić warstw ochronnych w ten sposób, by przedmioty takie poddawać obróbce wodnym roztworem elektrolitu, zawierającym rozpuszczone co najmniej jedną sól tytanu, cyrkonu lub toru, albo mieszaninę takich soli, przy stosowaniu prądu zmiennego lub prądu stałego w razie traktowania przedmiotów powlekanych jako anod.

Przy tego rodzaju traktowaniach powstają na przedmiotach warstwy tlenkowe, składające się z tlenku glinu i białego pigmentu, przy czym pigmentem tym mo-

że być tlenek albo wodorotlenek tytanu, cyrkonu lub toru.

Nieprzezroczystość warstwy jest warunkowana tym, że między współczynnikami załamania światła tych trzech tlenków metali (tlenek tytanu $n = 2,5 - 2,9$, tlenek cyrkonu $n = 2,1 - 2,2$, tlenek toru $n = 2,2$) z jednej strony, a współczynnikami załamania światła tlenku glinu lub wodorotlenku glinu (Aluminiumoxyhydrat) ($n = 1,5 - 1,7$) z drugiej strony, zachodzą znaczne różnice. Zdolność barwienia się takich warstw daje się wytłumaczyć tym, że warstwa taka posiada budowę drobnoporowatą lub włóskowatą, korzystną do przyjmowania barwników.

Przy praktycznym, na skalę fabryczną przeprowadzaniu sposobu tego rodzaju zauważono, że nie zawsze powstają warstwy wykazujące w całej objętości pożądane cechy ich właściwości. Okazało się zwłaszcza, że kąpiele elektrolityczne po dłuższym użyciu, pomimo utrzymywania ich na właściwej wartości czynnej, już nie pracują tak niezawodnie względnie już nie dają prawidłowych wyników.

Zauważono, że warstwy ochronne wymienionego rodzaju, dostatecznie twarde i chemicznie odporne, posiadające równocześnie wymienione właściwości optyczne, to jest wystarczającą nieprzezroczystość, i wykazujące poza tym taki stopień drobnej porowatości, że dobre zabarwienie ich jest zapewnione, osiąga się tylko wtedy, jeżeli traktowanie elektrolityczne prowadzi się w kąpeli, wykazującej p_H (stężenie jonów wodorowych) co najmniej $= 1$, a najwyżej $— 3,5$ np. $1,7 — 1,8$, i praktycznie biorąc wolnej od mocnych kwasów mineralnych lub ich soli.

Z reguły tej wynikają między innymi następujące warunki odnośnie składu kąpeli.

Stężenie jonów wodorowych kąpeli, w przeciwieństwie do znanych kąpeli do zwykłego anodowania (kwasem siarkowym, chromowym, szczawiowym itd.), nie może być zbyt duże, ani też, z drugiej strony, zbyt małe. Do osiągnięcia pożądanej nieprzezroczystości względnie pigmentu, wystarczającego do osiągnięcia tego celu, jest rzeczą konieczną, żeby p_H elektrolitu leżało między 1 a $3,5$.

Przy bardziej kwaśnych kąpielach (p_H mniejsze niż 1) nie wydziela się w ogóle tlenek tytanu, cyrkonu lub toru, to znaczy, że hamuje się hydrolizę ich soli w tworzącą się warstwę tlenku lub bezpośrednio na niej. Z drugiej strony, przy mniej kwaśnych elektrolitach nie zachodzi żadne celowe ukształtowanie błonki, gdyż wtedy równowaga między napięciem przyłożonym

do elektrod a przestrzenią wyładowania gazu jest zakłócona wskutek szybkiego zmniejszania się porów lub kanalików włoskowatych.

Elektrolit nie może zawierać, praktycznie biorąc, żadnych anionów mocnych kwasów mineralnych. Jako mocne kwasy mineralne należy rozumieć np. kwasy chlorowcowodorowe, kwasy tlenowe chloru, kwas siarkowy, kwasy tlenowe azotu, kwas selenowy. O ile np. znajduje się w roztworze azotan, to z jonu wydzielonego przy anodzie w obecności wody powstaje wolny tlen, jon wodorowy i jon bezwodnika kwasu azotowego. Wskutek tego, że kwas azotowy jest kwasem bardzo mocno dysocjującym, p_H obniża się w warstwie tlenkowej lub bezpośrednio w strefie stykania się warstw elektrolitu i tlenku wskutek stopniowego wzbogacania się w kwas azotowy tak znacznie, że hydroliza soli tytanu, cyrkonu lub toru może być ewentualnie uniemożliwiona całkowicie, gdyż hydroliza soli tych trzech pierwiastków zależy nie tylko od temperatury i stężenia, lecz w pierwszym rzędzie od wartości p_H ich roztworów.

Jako składniki kwasowe kąpeli nadają się najlepiej kwasy: chromowy, szczawiowy, octowy, malonowy, bursztynowy, borowy i ich sole. Przy tym stosuje się do niektórych celów, jak np. buforowania i poprawiania zdolności przewodzenia, jeszcze inne kwasy, jak fosforowy, cytrynowy, mlekowy i inne, jak również ich sole.

Temperaturę elektrolitu utrzymuje się z reguły ponad 40°C , gdyż poniżej tej temperatury hydroliza tlenków metali, mających być strąconymi w warstwie, zostaje znacznie zahamowana. Wysokość napięcia dobiera się w zależności od stężenia jonów wodorowych, składu i temperatury kąpeli, każdorazowej grubości warstwy i rodzaju stopu lekkiego metalu, mającego być obrabianym. Napięcie to wynosi normalnie ponad 40 woltów.

Utrzymywanie pożądanego stopnia stężenia jonów wodorowych podczas obróbki może być dokonywane np. przez dodawanie kwasu chromowego, trójtlenku chromu, albo kwaśnych chromianów lub też organicznych kwasów albo ich soli.

Przedmioty, stosownie do elektrolitycznej obróbki według wynalazku niniejszego, jak długo warstwa na nich wykazuje budowę porowatą lub włóskowatą, mogą być barwione przez zanurzenie w kąpielach barwiących lub przez podwójną wymianę ciał tworzących barwniki.

Włóskowate kanaliki i pory mogą być zamknięte przez zastosowanie zwykłych znanych sposobów, to znaczy przez spęcznianie albo wprowadzanie w pory substancji wypełniających.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania nieprzezroczystych, prawie białych, dających się barwić warstw na przedmiotach z aluminium i stopów aluminium przez elektrolityczne traktowanie w kąpielach, zawierających sole tytanu, cyrkonu lub toru, znamienny

tym, że stosuje się kąpiel, której pH wynosi co najmniej 1, a najwyżej 3,5, i która nie zawiera mocnych kwasów mineralnych lub ich soli.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przy zastosowaniu kąpeli, zawierającej jako kationy tytan, cyrkon lub tor albo mieszaniny tychże, a jako aniony — kwas chromowy w postaci wolnej lub związanej, pH kąpeli utrzymuje się w czasie obróbki na stałej wartości przez dodawanie do kąpeli kwasu chromowego, trójtlenku chromu lub kwaśnych chromianów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przy zastosowaniu kąpeli, zawierającej jako kationy tytan, cyrkon lub tor albo ich mieszaniny, a jako anion — kwas organiczny w postaci wolnej lub związanej, utrzymuje się pH kąpeli w czasie obróbki na stałej wartości przez dodawanie do kąpeli kwasu organicznego albo jego kwaśnych soli.

Max Schenk
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy