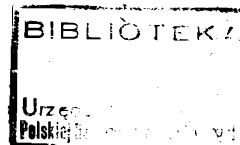


10 sierpnia 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



C23f 5102



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 10250.

Kl. 48 d 3.

48d1, 5102

Aladar Pacz

(Cleveland, Ohio, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób powlekania i barwienia metali.

Zgłoszono 17 grudnia 1927 r.

Udzielono 8 kwietnia 1929 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu powlekania i barwienia metali oraz przedmiotów metalowych, wykonanych całkowicie albo przeważnie z żelaza, stali, cyny, glinu, ołowiu, magnezu, cynku i kadmu, użytych pojedynczo albo w mieszaninie ze sobą, względnie stopionych z niewielkimi ilościami innych metali.

Wiadomo, że cynk i kadm metaliczny, zanurzone w roztworze molibdenianu, przeważnie amonowego, pokrywają się przylegającą powłoką, jednakże sposób ten, zastosowany do innych metali, albo nie daje żadnego rezultatu albo też otrzymuje się osad sproszkowany nieprzylegający z wyjątkiem przypadku zastosowania prądu elektrycznego, powstającego przy

styku metalu z roztworem, albo przez połączenie z zewnętrznym źródłem prądu.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest prosty, tani, szybki i technicznie wygodny sposób, zapomocą którego na zwykłych metalach, bez stosowania prądu elektrycznego, można otrzymywać przy użyciu związków molibdenowych ściśle przylegającą powłokę ochronną.

Stwierdzono, że cel powyższy można osiągnąć, stosując łącznie z roztworem molibdenianu, przeważnie amonowego, inne określone substancje, same lub zmieszane ze sobą.

Z pośród molibdenianów stosuje się molibdeniany metali alkalicznych (sodu, potasu, litu, amonu). Użycie tego lub in-

nego metalu alkalicznego jest bez znaczenia, jedynymi czynnikami decydującymi są tu wygoda i taniość. Zalecone modyfikujące albo kontrolujące sole dadzą się podzielić, jak następuje:

1. Sole kwasu szczawiowego, np. sole alkaliczne, ewentualnie przy ostrożnem postępowaniu można użyć nawet sam kwas, który dopiero ze znajdującą się w kąpieli zasadą tworzy szczawian. Molibdenjany stosuje się o stężeniu $\frac{1}{10}$ do 1%, zaś szczawian — o stężeniu $\frac{1}{2}$ do 1%, jakkolwiek dane te nie ograniczają zakresu stosowania, ani zakresu ochrony danego sposobu. Zawsze jednak zaleca się stosowanie roztworów rozcieńczonych, ponieważ otrzymane powłoki są twardsze i bardziej spoiste, a prócz tego ma się tu mniejsze straty przy płókanii. Wogóle wskazane jest zawartość procentową szczawianu dobierać co najmniej taką samą, jak molibdenjanów.

2. Rozpuszczalne fluorki. Stosuje się je korzystnie w postaci fluorków podwójnych, np. podwójnego fluorku metalu alkalicznego, jak sodu, krzemu, żelaza, glinu, cyrkonu, tytanu i t. d. W kilku przypadkach można stosować sam fluorek pojedynczy, jednakże naogół do taniej i użytecznej metody barwienia można używać mieszaniny fluorku pojedynczego z podwójnym; wyjątek stanowi tu obróbka ołowiu. Stwierdzono, że fluorokrzmiany są związkami najtańszymi i najbardziej ekonomicznymi i substancje te, użyte z roztworem molibdenjanu, całkowicie wystarczają do obróbki przedmiotów z glinu albo cyny, względnie materiałów, zawierających te metale. Przy cynie pożądanym wynikiem daje również fluorek pojedynczy, jak fluorek sodowy, jeżeli się go stosuje z roztworem molibdenjanów, jakkolwiek fluorek sodowy jest związkiem drogim. Fluorek sodowy wytwarza również bardzo twardą, przylegającą powłokę, jeżeli go użyć łącznie z rozpuszczalnymi molibdenja-

nami do przedmiotów żelaznych, chociaż w tym przypadku działanie fluorku sodowego jest bardzo słabe. Powłoka otrzymana na żelazie przez zastosowanie samego tylko fluorokrzmianu sodowego nie przylega dostatecznie, jednakże pożądanym skutek można osiągnąć, dodając fluorku sodowego albo węglanu alkaliów, co na jedno wychodzi, ponieważ fluorokrzmian sodowy reaguje z węglanem. Zgodnie z tem zaleca się w praktyce stosować mieszaninę fluorokrzmianu sodowego oraz drugiego związku alkaliów, zdolnego do reakcji z takim fluorkiem podwójnym, przyczem, stosując jednocześnie roztwór molibdenjanów, otrzymuje się zadowalającą powłokę na wyżej wymienionych metalach. Bardzo czynny, tani i niezawodnie działający roztwór zawiera w litrze wody 2 g fluorokrzmianu sodowego, 2 g węglanu alkaliów, 2 g rozpuszczalnego molibdenjanu. Dane te nie stanowią ograniczeń.

3. Wzmocnione zakwaszenie. Przez dodanie kwasu molibdenowego, wolframowego albo borowego do roztworu molibdenjanów tworzy się sól kwaśna, powodująca z różnych przyczyn lepsze przyleganie powłoki, niż to jest możliwe przy użyciu soli obojętnej. Skutek nie jest tak pomyślny, jak przy zastosowaniu szczawianu albo podwójnego fluorku, pomimo to jednak dadzą się i tu otrzymać zupełnie dobre produkty handlowe. Wyniki dostatecznie zadowalające otrzymano np. przy zawartości tych kwasów odpowiadającej $\frac{1}{10}$ do $\frac{1}{4}$ ilości użytego molibdenjanu.

4. Chlorek glinowy. Stosuje się go korzystnie głównie przy metalach, względnie przedmiotach, składających się z ołowiu albo jego stopów. Wybitne wyniki daje on również z żelazem. Co się tyczy ołowiu, to chlorek glinu daje tu wyniki lepsze, niż jakkolwiek inna substancja, nawet niż szczawiany.

Przykład. Przygotowuje się roztwór z 1 g rozpuszczalnego molibdenjanu i 5 g

chlorku glinowego w 1 l wody. Roztwór ten daje z ołowiem całą skalę barw od niebieskiej przez żółtą, czerwoną, zieloną, brązową do czarnej. Szczawiany doprowadzają powłokę często tylko do stadium czerwieni. Przy ołowiu można stosować również inne określone sole, jak np. siarczan glinu, aluny, sole magnezu i manganu (również dwusiarczany, jak chlorki), jednakże większość z nich daje tylko połowiczną skalę barw.

5. Rozpuszczalne wielokrzemiany. Są one korzystne w zastosowaniu do żelaza i przedmiotów żelaznych. Otrzymuje się te wielokrzemiany przez dodatek nadmiaru kwasu krzemowego do krzemianu sodowego. Kąpiel, nadająca się do wykonania sposobu, zawiera 2 g rozpuszczalnego molibdenianu, 0,2 g wielokrzemianu, 1 l wody.

W każdym przypadku roztwór stosuje się na gorąco, a metale, względnie przedmioty przeznaczone do obróbki, uprzednio dokładnie się oczyszcza i następnie zanurza w roztworze na $\frac{1}{2}$ do 5 min. Krótszy lub dłuższy czas zanurzenia zależy od głębokości i grubości żądanego osadu. Zanurzenie może bez szkody trwać nawet tak długo, że proces samorzutnie osiąga stan spoczynku. Rodzaj obróbki przygotowawczej nie powinien kolidować z działaniem późniejszej kąpeli. Tak więc, np. obróbka żelaza, względnie przedmiotów żelaznych w kwasie chromowym lub jego rozpuszczalnych związkach przeszkadza skutecznemu tworzeniu się warstwy. Z drugiej strony jednak okazuje się, że chociaż wynalazek nie służy do wytwarzania powłok na miedzi, to uprzednia obróbka przedmiotu żelaznego przez zanurzenie go w roztworze, zawierającym miedź tak, żeby utworzyła się na nim błyszcząca powłoka miedziana, powoduje znaczne polepszenie jakości osadu z kąpeli molibdenianowej. Przy glinie najlepszą kąpielą przygotowawczą jest roztwór podwójnego fluorku, jak fluorokrzemianu sodowego,

choć nie stanowi to ograniczenia wynalazku.

Otrzymana w ten sposób powłoka jest zwarta, twarda, nieprzepuszczalna, przylega mocno i zabezpiecza przed rdzewieniem, prócz tego nawet w stanie nieobrobionym jest przyjemna dla oka i stanowi odpowiednie podłoże dla farb, lakieru, emalii, laku japońskiego i innych dalszych powłok.

Zabezpieczające od rdzewienia działanie powłoki, wprowadzonej na przedmioty żelazne, można jeszcze udoskonalić przez obróbkę chemiczną. Stwierdzono, że pomimo niemożności otrzymania zadowalającej powłoki po obróbce w roztworze kwasu chromowego albo jego związków odporność metalu na wytrawianie przez działanie wilgoci lub wpływów atmosferycznych znacznie wzrasta, jeżeli przedmiot po powleczeniu zanurzyć na czas krótki t. j. 5 do 10 min w roztworze rozpuszczalnego chromianu, np. chromianu sodowego, potasowego albo dwuchromianu. Świetne wyniki otrzymano, wygotowując przedmioty w ciągu podanego czasu w 5%-owym roztworze chromianu. Najlepsze wyniki przy tym sposobie zabezpieczenia od rdzewienia otrzymuje się, obrabiając przedmiot żelazny najprzód w odpowiedniej kąpeli, np. w kwasie siarkowym, a następnie wytwarzając na nim w roztworze siarczanu miedziowego błyszczącą powłokę miedzianą, poczem spłókuje się roztwór miedzi, następnie zanurza się przedmiot na $\frac{1}{2}$ do 5 min do kąpeli, zawierającej molibden oraz jeden z wyżej wymienionych czynników modyfikujących i ostatecznie wygotowuje się w roztworze soli chromowej. Kowalne żelazo lane jest szczególnie odpowiednio przy wykonaniu tego sposobu.

Oczywiście, wynalazek niniejszy nie ogranicza się do całkowitego szeregu poszczególnych zabiegów, ponieważ podstawę jego stanowi zanurzanie przedmiotów do

roztworu molibdenianu, którego właściwości można zmieniać zapomocą odczynników, doprowadzających odpowiednią energję, czyli aktywujących, zaś dodatkowe stosowanie innych zabiegów albo modyfikacje w stosowaniu odczynników należy uważać jedynie za czynniki, wpływające na zmianę barwy.

Przy obróbce cyny i kadmu jako roztwór barwiący najlepiej jest stosować mieszaninę molibdenianu z siarczanem amonowym, zaś przy pozostałych metalach stosuje się siarczan amonu łącznie z molibdenianami oraz kwasami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób powlekania i barwienia żelaza, glinu, cyny, ołowiu, magnezu, cynku i kadmu lub dowolnych stopów tych metali, znamieny tem, że metale te, względnie przedmioty bez stosowania prądu elektrycznego, zanurza się w roztworze lub obrabia roztworem, zawierającym rozpuszczalny molibdenian i sól jednego z poniżej wymienionych kwasów: szczawiowego, wielokrzemowego, fluorowodorowego, fluorokrzemowodorowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwór zawiera siarczan amonu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przy obróbce cynku i kadmu stosuje się rozpuszczalny molibdenian w obecności siarczanu amonowego.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwór zawiera rozpuszczalny molibdenian i rozpuszczalny podwójny fluorek.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwór zawiera rozpuszczalny molibdenian i jedną lub więcej rozpuszczalnych soli fluorowych.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwór zawiera rozpuszczalny

molibdenian, rozpuszczalny podwójny fluorek i rozpuszczalny fluorek.

7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwór obok rozpuszczalnego molibdenianu zawiera rozpuszczalny fluorokrzemian i drugi związek alkaliczny.

8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że metale lub przedmioty obrabia się gorącym roztworem rozpuszczalnego molibdenianu w obecności kwasu fluorowodorowego.

9. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że ołów albo przedmioty ołowiane obrabia się roztworem rozpuszczalnego molibdenianu i chlorku glinowego.

10. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że ołów metaliczny obrabia się roztworem rozpuszczalnego molibdenianu i rozpuszczalnej soli glinu, magnezu, manganu.

11. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przy obróbce żelaza albo przedmiotów żelaznych metal traktuje się roztworem rozpuszczalnego molibdenianu i rozpuszczalnego związku fluorowego.

12. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przy obróbce żelaza zaopatruje się je najpierw w gładką powłokę miedzianą, poczem traktuje się je roztworem rozpuszczalnych soli molibdenowych i fluorów.

13. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przy obróbce żelaza przedmioty najpierw traktuje się roztworem, zawierającym rozpuszczalne sole molibdenu i fluorku, a następnie roztworem chromianów.

14. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przy obróbce żelaza przedmioty najpierw zaopatruje się w gładką warstwę miedzi, poczem traktuje się je roztworem rozpuszczalnych soli molibdenu i fluorku i ostatecznie roztworem chromianów.

15. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przy obróbce żelaza przedmio-

ty zaopatruje się najpierw w gładką powłokę miedzianą, poczem na tej ostatniej osadza się warstwę, zawierającą związek molibdenowy.

16. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przy obróbce przedmiotów żelaznych osadza się na nich najpierw po-

włokę, zawierającą związek molibdenowy, poczem przedmiot ten obrabia się gorącym roztworem chromianu.

Aladar Pacz.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.