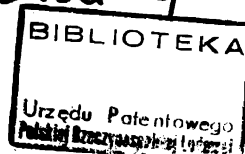


Warszawa, 27 kwietnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



~~7466~~ 43/10
C23d 3/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19737.

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

Kl. 48 d, 1.

48c 3/00

Sposób wytwarzania powłoki ochronnej na przedmiotach metalowych.

Zgłoszono 27 sierpnia 1930 r.

Udzielono 22 lutego 1934 r.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób wytwarzania powłoki ochronnej na metalach, jak np. na żelazie lub stali. Powłoka ta składa się z metalowej soli kwasu organicznego i chroni metale od rdzy, stanowiąc dobre podłoże przy lakierowaniu, polewaniu i podobnem powlekaniu metali. Sposób według wynalazku umożliwia szybkie wytwarzanie takiej powłoki.

Wiadomo, że rozcieńczony roztwór kwasu fosforowego nadaje się w pewnych warunkach do wytwarzania powłoki, chroniącej żelazo lub stal od rdzy i służącej jako podłoże dla innych warstw, nakładanych na te metale. Powłoka ta składa się głównie z nierozpuszczalnych fosforanów. Okazało się jednak, że i przy stosowaniu kwasów organicznych otrzymuje się war-

stwy soli metalowej na metalu, które posiadają podobne właściwości jak warstwy fosforanowe. Zimne roztwory wszelkich tych kwasów niezależnie od ich stężenia nie działają na metale w krótkim czasie, natomiast niektóre z nich po podgrzaniu powodują szybkie wytwarzanie ochronnej powłoki. Prócz tego korzystne jest stosowanie wraz z temi kwasami środków, przyspieszających działanie, gdyż dopiero po rozpuszczeniu pewnej ilości powlekanego metalu, wytwarza się sól o wymaganych własnościach, a więc i warstwa ochronna.

Z szeregu alifatycznego nadają się szczególnie dwuzasadowe nasycone kwasy, jak też dwuzasadowe alkoholokwasy. Do pierwszych kwasów należy kwas szczawowy $\text{CO}_2\text{H}.\text{CO}_2\text{H}$, kwas małonowy $\text{CO}_2\text{H}.$

$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, kwas bursztynowy i izobursztynowy $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$, kwas glutarowy $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$, kwas adypinowy $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$, a do kwasów drugiego rodzaju — kwas jabłkowy $\text{CO}_2\text{H}.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$ i kwas winowy $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_2.\text{CO}_2\text{H}$. Z szeregu aromatycznego okazały się przy pewnych warunkach jako skuteczne kwasy benzoesowe $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}_2\text{H}$, jak też kwasy zastępujące te kwasy i kwasy sulfonowe, szczególnie kwas benzenosulfonowy $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H}$. Podczas gdy w szeregu alifatycznym działają dobrze kwasy z dwiema grupami karboksylowymi, należy z grupy kwasów benzoesowych stosować kwasy, zawierające jedną grupę karboksylową a mianowicie szczególnie kwas antranilowy $\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2.\text{CO}_2\text{H}$, kwas salicylowy $\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}.\text{CO}_2\text{H}$ i kwas gallusowy $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3.\text{CO}_2\text{H}$. Przy stosowaniu czystych, gorących roztworów kwasu szczawiowego, malonowego, winowego, salicylowego, gallusowego i benzenosulfonowego otrzymuje się ochronne powłoki po upływie 2 — 15 minut. Dobrze jest również stosować kwas bursztynowy z domieszką dwutlenku manganowego, który wytwarza powłokę w przeciągu 5 minut. Działanie tych kwasów przyspiesza jednak środek utleniający, przyczem przyspieszanie procesu zależy zarówno od kwasu stosowanego, jak też od rodzaju środka utleniającego. Tak np. przez działanie gorącym roztworem kwasu benzoesowego otrzymuje się w ciągu 45 minut powłokę tylko słabo przylegającą, natomiast kwas antranilowy nie nadaje się do tego celu. Jeżeli jednak do kwasów tego rodzaju dodać siarczyn sodowy, powłoka ochronna powstaje w przeciągu 5 minut. Również zimny roztwór kwasu szczawiowego, malonowego lub winowego nieskuteczny do tych celów wytwarza przy domieszce siarczynu sodowego pożądaną powłokę w ciągu 1—3 minut. Ten środek przyspieszający nie działa jedynie przy stosowaniu kwasu bursztynowego i salicylowego. Siarczyn sodo-

wy domieszany do kwasu gallusowego, nadaje powłoce ciemną barwę, jak też większą wytrzymałość, jednak nie przyspiesza działania. Dwutlenek manganu działa również przyspieszająco i ulepsza właściwości otrzymanej powłoki. Działanie tych kwasów jest podobne do działania kwasu fosforowego. Jeżeli jednak doda się małe ilości kwasu szczawiowego do roztworu kwasu fosforowego, nadającego się dla celów wyinalazku, powłoka wytwarza się powoli, a jej właściwości pogarszają się. Im większa jest ilość kwasu szczawiowego, tem gorsze wyniki się osiąga. Podobnie działa kwas fosforowy na słabo nasycony roztwór kwasu szczawiowego, podczas gdy kwas fosforowy nie działa niekorzystnie na nasycony roztwór kwasu szczawiowego.

Każdy z wymienionych kwasów jest więc skuteczniejszy, niż mieszanina tych kwasów. Wyjątek stanowi domieszka małej ilości kwasu bursztynowego do roztworu kwasu szczawiowego, przyspieszająca działanie.

Roztwór kwasu szczawiowego nadaje się zwłaszcza do wytwarzania podłoża przy nakładaniu farb, lakierów lub polewy na metale. Farby, pokosty i emalie nie przylegają naogół dość silnie do gładkich powierzchni żelaznych, stalowych i cynkowych. W celu otrzymania podłoża, przylegającego zarówno do tych metali, jak też do farb, emalii, lakierów i pokostów, stosuje się roztwór wodny czystego kwasu szczawiowego, a mianowicie metal zanurza się w tym roztworze i pozostawia w nim aż do ukończenia reakcji, co uwiadcniają pęcherzyki, powstające na powierzchni metalu. Czas trwania reakcji zależy od temperatury, a mianowicie przy temperaturze pokojowej trwa ona kilka godzin, gdy przy temperaturze wrzenia kończy się po upływie kilku sekund lub minut. Powierzchnia metalu niekoniecznie musi być przytem zupełnie czysta, należy jednak unikać silniejszego jej zanieczyszczania. Jeżeli po-

wierzchnia ta jest tłusta, a roztwór jest słabo nasycony, działa on powoli, natomiast tłuszcz nie szkodzi działaniu silnie nasyconego roztworu, zmieszanego ze środkiem przyspieszającym. Powłokę ochronną otrzymuje się szybciej, jeżeli polerowaną powierzchnię metalu napuści się zwykłym kwasem solnym i następnie opłóczy. Zanurzenie polerowanej powierzchni metalu w kwasie solnym przez czas krótki skraca znacznie czas trwania reakcji. Warstwa, wytworzona na powierzchni metalowej, jest równomierna i drobnoziarnista, powierzchnia metalowa nie traci więc na gładkości a farby, emalje, lakiery i polewy przylegają do niej silnie.

Jeżeli powierzchnia metalu jest czysta, nasycenie roztworu nie wpływa na szybkość reakcji, obojętne jest więc, czy roztwór zawiera tylko np. 0,2% kwasu szczawiowego lub nim jest nasycony. Wobec tego nie jest ważne utrzymywanie nasycenia roztworu, ponieważ nie wpływa ono na czas reakcji. W praktyce woda powinna zawierać małe ilości kwasu szczawiowego. Warstwa, wytworzona na powierzchni żelaza, składa się głównie ze szczawianu żelazowego, który jest w wodzie nierozpuszczalny i powinien chronić od rdzy. Próby wykazały jednak, że żelazo, posiadające taką warstwę i umieszczone w zwykłej sproszkowanej soli, rdzewieje po upływie 2 — 3 godzin, a zanurzone w wodzie, zmieszanej z kwasem węglowym, — po upływie 8 godzin. Rdzę tę można jednak łatwo usunąć, a powłoka nie traci swych własności.

Przy próbach, przeprowadzanych w celu sprawdzenia działania kwasu szczawiowego, płyty żelazne, przyrządzone zwykłym sposobem i zaopatrzone na obu stronach w polewę, umieszczono w soli i pozostawiono w niej tak długo, aż zostały silnie zardzewione. Nawet w miejscach, w których rdza nie była nazewnątrz widoczna, polewa odpadała. Następnie umieszczono w soli płyty, które otrzymały przed nało-

żeniem polewy warstwę, wytworzoną kwasem szczawiowym. Płyty te wyjęto po upływie takiego samego czasu, jak i w pierwszym przypadku, przyczem okazało się, iż polewa przylega silnie.

Warstwa ochronna powstawała szybciej, jeżeli do roztworu kwasu szczawiowego dodano np. pewne ilości dwutlenku manganu. Posiadała ona ciemniejszą barwę i przylegała silniej, a czas reakcji był krótszy. Ten sam skutek osiąga się zapomocą związków chromu, miedzi i srebra, które to metale rozpuszczają się w roztworze. Roztwór kwasu szczawiowego może również zawierać związki innego rodzaju, które jednak ani nie ulepszają, ani nie pogarszają działania. Należy jednak unikać związków arsenu, jak też związków, zawierających lub wydzielających kwasy, silniejsze od kwasu szczawiowego, a zwłaszcza przy stosowaniu słabo nasyconych roztworów kwasu szczawiowego.

Jako środek, przyspieszający działanie kwasu szczawiowego, nadaje się również azotyn sodowy i woda utleniona. Mangan, miedź i chrom łączą się z warstwą i zwiększają skuteczność reakcji, przyczem jednak powłoka nie traci swych właściwości. Należy jednak stosować tylko małe ilości tych materiałów.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku oczyszcza się polerowany przedmiot żelazny lub stalowy zapomocą dmuchawy piaskowej, a po zanurzeniu go przez jedną minutę, np. w kwasie solnym, opłókuje. Stosując wrzący roztwór kwasu szczawiowego, zawierający małe ilości dwutlenku manganu, otrzymuje się doskonałą powłokę już po upływie mniej więcej 30 sekund. Jeżeli przedmioty nie są polerowane, a roztwór kwasu nie zawiera żadnych domieszek, reakcja trwa kilka minut. Roztwór ten, natryskiwany na przedmiot przy temperaturze pokojowej, wysycha i nie wytwarza pożądanej powłoki. Oczyszcza on tylko powierzchnię przedmiotu a kryształki kwa-

su szczawiowego, osadzające się na metalu, mogą być łatwo usunięte szczotką lub wymyte. Nie powstaje więc silnie przylegająca warstwa szczawianu żelazowego. Przy temperaturze pokojowej po zanurzeniu przedmiotu otrzymuje się pożądaną powłokę, jeżeli reakcja trwa kilka godzin.

Jeżeli do kwasu doda się środek przyspieszający, np. siarczyn sodowy, można stosować zimne roztwory. Konieczne ilości środka przyspieszającego są małe, np. wystarcza 1 część siarczynu na 15 części kwasu. Korzystną jest również domieszka dwutlenku manganu w ilości, odpowiadającej $\frac{1}{40}$ ilości kwasu. Przy stosowaniu takiego roztworu w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej otrzymuje się pożądaną powłokę, umożliwiającą przyleganie farb, w przeciągu jednej minuty. Nawilżanie przedmiotu roztworem nie jest odpowiednie, należy przedmiot w roztworze zanurzyć, lub też roztwór powinien przepływać wzdłuż obrabianej powierzchni.

Roztworem takim można obrabiać wielkie ilości przedmiotów, przyczem zbędne jest dodawanie świeżych ilości siarczynu sodowego. Nie jest jeszcze udowodnione, czy siarczyn ten działa jedynie katalizująco, lub też w innym kierunku. W każdym przypadku zużywa się on powoli i przyspiesza działanie kwasu szczawiowego, umożliwia więc stosowanie zimnego roztworu tego kwasu, jako też gorących roztworów innych kwasów, nieskutecznych jako takich.

Kwas winowy jest również skuteczny, działa jednak powolniej, a kwas gallusowy nadaje się szczególnie do wytwarzania powłoki ochronnej od rdzy. Przy stosowaniu tego kwasu z domieszką dwutlenku manganu i siarczynu sodowego powstaje lśniąca powłoka, podobna do czarnej polewy.

Szybkość reakcji zależy od wielu warunków. Jeżeli stosuje się 5% -owy roztwór kwasu gallusowego z domieszką siarczynu sodowego i temperaturę 40 — 50°C, reakcja trwa w przybliżeniu 10 minut. Dwutle-

nek manganu nadaje powłoce ciemniejszą barwę i większą wytrzymałość, gdy przy domieszce kwasu fosforowego powłoka jest gładsza, a barwa jej szara. Powłoka, otrzymana działaniem kwasu szczawiowego, chroni od rdzy podobnie jak powłoka z kwasu fosforowego, powstaje ona jednak szybciej, posiada wielki połysk bez domieszki innych materiałów, a kryształki jej są o wiele mniejsze, niż kryształki kwasu fosforowego. Sposób według wynalazku nadaje się również do wytwarzania powłok na przedmiotach z cynku.

Ilości środków, przyspieszających działanie kwasów, są zmienne. Pewne kwasy np. kwas szczawiowy lub mieszanina tego kwasu i kwasu bursztynowego nadają się do wytwarzania podłoży dla farb, a inne kwasy np. gallusowy — do wytwarzania powłok ochronnych od rdzy.

Siarczyn sodowy i azotyn sodowy są w ogólności środkami redukującymi, podczas gdy w obecności wymienionych kwasów działają utleniająco. Pod słowami „środki utleniające” należy rozumieć materiały, które jako domieszki przyspieszają reakcję w podobny sposób jak siarczyn sodowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania powłoki ochronnej lub powłoki, nadającej się do nakładania lakieru lub polewy na przedmiotach metalowych, zwłaszcza żelaznych, za pomocą reakcji kwasem organicznym, znamienny tem, że do wytwarzania powłoki stosuje się dwuzasadowe nasycone kwasy, dwuzasadowe alkoholokwasy szeregu alifatycznego, kwas benzoesowy, kwas zastępujący ten ostatni, zawierający jedną grupę karboksylową, lub kwas benzeno-sulfonowy, a reakcję temi kwasami, których zimne roztwory nie wytwarzają wymaganej powłoki, przeprowadza się przy podwyższonej temperaturze z dodatkiem środków przyspieszających tak długo, aż wytworzy się

powłoka, nierozpuszczalna w wodzie i składająca się z soli metalu i stosowanego kwasu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środki przyspieszające stosuje się dwutlenek manganu, rozpuszczalne związki manganu, miedzi, chromu, srebra i podobnych metali, albo środki utleniające, jak azotyn potasowy, siarczyn potasowy, lub dwutlenek wodoru.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stosuje się równocześnie kilka środków przyspieszających, a szczególnie dwutlenek manganu i azotyn potasowy lub siarczyn potasowy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, przy

stosowaniu roztworu kwasu szczawiowego, znamienny tem, że obróbkę tym kwasem przeprowadza się przy ewentualnej domieszce kwasu bursztynowego po przedwstępnem natrawieniu powierzchni powlekanego przedmiotu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, przy stosowaniu roztworu kwasu gallusowego, znamienny tem, że do roztworu dodaje się małe ilości kwasu fosforowego.

Metal Finishing Research
Corporation.

Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.