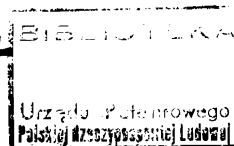


2  
Warszawa, 26 marca 1934 r. 2

C23b 5/04

URZĄD PATENTOWY



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 19558.

Kl. 48 d. 4/01.

Curtin-Howe Corporation  
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

48a, 5/04

### Sposób wytwarzania powłok ochronnych na przedmiotach żelaznych i stalowych.

Zgłoszono 9 stycznia 1933 r.

Udzielono 15 stycznia 1934 r.

Pierwszeństwo: 9 lutego 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania trwałych nieporowatych, przylegających, nierozpuszczalnych powłok ochronnych na przedmiotach żelaznych i stalowych.

Powłoki ochronne, wytwarzane sposobem według wynalazku, składają się zasadniczo z nierozpuszczalnych związków, złożonych głównie ze szczawianów żelaza, wytworzonych „in situ” na powierzchni przedmiotów, skutkiem reakcji między żelazem a roztworem szczawianu żelazowego, zwykle więcej lub mniej zakwaszonym w celu przyspieszenia reakcji, jak to bardziej szczegółowo opisano poniżej.

Podobnie, jak wiele innych kwasów, kwas szczawiowy stosuje się czasami do oczyszczania i wytrawiania powierzchni że-

laza i stali. Stosowanie kwasu szczawiowego do tego celu jest niedogodne z tego powodu, iż kwasowość kwasu szczawiowego jest mniejsza, niż kwasowość kwasu siarkowego lub solnego, dzięki czemu wywiązywanie wodoru nie jest szybkie. Jednakże poza tem kwas szczawiowy posiada dużą zdolność rozpuszczania zwykłej rdzy żelaznej i dzięki tej właściwości jest znanym środkiem do usuwania rdzy. Do wytrawiania i oczyszczania żelaza działanie jego w praktyce okazało się zawodnym. W pewnych warunkach pozostawia on na żelazie powłokę, wobec czego zaproponowano stosowanie go do wytwarzania powłok ochronnych na wyrobach żelaznych i stalowych. Jednakże działanie to jest również zawodne, zależy w bardzo wielkim stopniu

od temperatury, stężenia i obecności lub nieobecności innych ciał, przyczem powłoka nie zawsze się tworzy. W przypadku, gdy powłoka powstaje, tworzy się ona kosztem żelaza z podłoża i trudno jest tak uregulować warunki, żeby wywiązywanie się wodoru nie przerywało powłoki i żeby w kąpeli nie wytwarzał się muł lub osad. Szczawian żelazowy jest rozpuszczalny, lecz szczawian żelazowy w nieobecności innych szczawianów, z którymi może tworzyć podwójną sól, jest w wodzie prawie nierozpuszczalny.

Wykryto, że kąpiel powlekająca, złożona z roztworu, zawierającego głównie szczawian żelazowy albo rozpuszczalny szczawian żelazowy, daje dobre powłoki na przedmiotach żelaznych i stalowych, przyczem zabieg powlekania jest niezawodny. Charakter chemiczny powłoki nie jest dokładnie znany, lecz przypuszczalnie powłoka składa się z mieszaniny złożonych szczawianów, w której, empirycznie biorąc, przeważa szczawian żelazowy. W przeciwieństwie do szczawianu żelazowego lub żelazowego materiał powłoki jest nierozpuszczalny w roztworach słabych kwasów, np. octowego. Powłoka jest bardzo odporna na nagryzanie; jeśli przyjąć, że składa się ona ze szczawianu żelazowego, to dwie trzecie jej można uważać za wytworzone z roztworu, a tylko jedną trzecią z żelaza przedmiotu powlekanego. Działanie kąpeli szczawianu żelazowego jest równomierne i niema tu niepożądanego wywiązywania się wodoru, przerywającego powłokę, jak to ma miejsce przy użyciu większości kąpeli powlekających o charakterze kwaśnym.

Przy użyciu kąpeli, zawierającej szczawian żelazowy, do powlekania żelaza i stali zapomocą zanurzania otrzymuje się lepsze i szybsze wyniki, jeśli dodać małą ilość wolnego kwasu, np. siarkowego, fosforowego, szczawiovowego lub innego. Wszystkie sole żelazowe, ze szczawianami włącznie,

wykazują skłonność do hydrolizy w wodzie; hydroliza powoduje powstawanie wodorotlenku żelazowego w postaci roztworu lub zawiesiny. Szczawian żelazowy jest stosunkowo słabo zjonizowany i w wyniku hydrolizy wykazuje pewną małą skłonność do wytwarzania wolnego kwasu szczawiovowego. Obecność wodorotlenku żelazowego jest szkodliwa, ponieważ uszkadza powłokę lub nagryza powierzchnię metalu, przeznaczonego do powleczenia. Szczególnie pożądané jest, aby w powłoce nie było wodorotlenku żelazowego, ponieważ powoduje to znaczne przyspieszenie rdzewienia danego metalu. Utrzymując w roztworze pewien stopień kwasowości, ułatwia się znacznie reakcję jonu żelazowego z żelazem metalicznym oraz wytworzenie jonu żelazowego lub szczawianu żelazowego. Kwas zakwaszający powinien być kwasem zjonizowanym co najmniej tak, jak kwas octowy i może być kwasem organicznym lub mineralnym.

Jak zaznaczono powyżej, ilość wolnego kwasu w kąpeli powlekającej powinna być niedostateczna do wywiązywania wolnego wodoru z żelazem obrabianego przedmiotu, to jest nie powinna powodować wytrawiania, lecz z drugiej strony powinna wystarczać do zapobieżenia niepożądanéj hydrolizie oraz do przyspieszenia wytwarzania powłoki. Przy użyciu mniej więcej 5%-owego roztworu szczawianu żelazowego dodanie 0,5% kwasu siarkowego do kąpeli jest dostateczne. Przy użyciu kwasu szczawiovowego zamiast siarkowego trzeba dodać co najmniej 1% tego kwasu. W razie potrzeby można zastosować więcej kwasu szczawiovowego; dobre wyniki otrzymuje się, jeśli szczawian żelazowy i kwas szczawiovowy znajdują się w przybliżeniu w ilościach równocząsteczkowych. Większa proporcja kwasu szczawiovowego jest szkodliwa, ponieważ kwas ten reaguje z żelazem metalicznym i wytwarza wodór.

Kąpiel w razie potrzeby można uzupeł-

niać szczawianem żelazowym, a regulowanie jej składu można uskutecznić w razie potrzeby zapomocą odpowiednich dodatków kwasu szczawiowego lub wodorotlenku żelazowego.

Sposób według wynalazku można również przeprowadzać tak, iż przedmiot przeznaczony do powleczenia służy jako anoda w roztworze szczawianu żelazowego przy użyciu prądu elektrycznego o umiarkowanej sile; przyspiesza to działanie i znacznie skraca czas potrzebny do wytworzenia zadowalających powłok.

Szczególnie określone stężenie kąpeli nie ma wielkiego znaczenia. Dobre wyniki otrzymuje się przy użyciu kąpeli powlekającej, zawierającej w litrze 50 części szczawianu żelazowego i 25 części kwasu szczawiowego o temperaturze mniej więcej 90°C. Można stosować zwykły handlowy szczawian żelaza, używany do otrzymywania niebieskich druków. Stosowana temperatura jest zmienna. Naogół szybkość wytwarzania powłoki wzrasta wraz z temperaturą, należy jednak unikać wrzenia kąpeli. Przedmiot żelazny lub stalowy, przeznaczony do powleczenia, zanurza się w kąpeli o odpowiedniej temperaturze i pozostawia w niej aż do wytworzenia drobnoziarnistej powłoki, poczem wyjmuje się z kąpeli, myje i suszy. Przedmiot ten można używać bez dalszej obróbki albo też można go pomalować, powlec pokostem lub polakierować. Do czystego żelaza lub stali farba, pokost lub lakier nie przylegają dobrze, natomiast spójność powłoki ze znajdującym się pod nią metalem jest doskonała, powłoka zaś dobrze łączy się z farbą, lakierem i t. d. Przy użyciu czystych chemikaliów barwa powłoki jest zwykle oliwkowo-zielona. W obecności obcych metali w roztworze metale te wykazują w pewnym stopniu skłonność do wchodzenia w skład powłoki, zmieniając jej barwę. Obecność zwykłej rdzy na wyrobie jest bez znaczenia, ponieważ wobec nieco kwaśnego roz-

tworu, użytego według wynalazku, rdza przechodzi do roztworu i łączy się z kąpielą. Działanie powlekające jest przypuszczalnie prostą redukcją szczawianu żelazowego na żelazawy z osadzaniem tego ostatniego „in situ”, przyczem szczawian żelazawy powstaje kosztem metalu obrabianego przedmiotu.

W żadnym z opisanych tutaj sposobów postępowania nie jest koniecznem stosowanie, jako materiału wyjściowego, czystej suchej soli żelazowej, wystarcza bowiem wytworzyć w jakikolwiek sposób zakwaszony roztwór, zawierający w odpowiednich proporcjach jon żelazowy oraz żądaną resztę kwasową, wchodzącą w skład powłoki. W kąpeli szczawianu żelazowego znajduje się zawsze nieco szczawianu żelazowego, powstałego kosztem szczawianu żelazowego drogą redukcji w kąpeli. Obecność jego nie jest szkodliwa, lecz z drugiej strony jest ona pożądana dopóty, dopóki nie prowadzi do wytworzenia nierozpuszczalnego osadu lub mułu. Według niniejszego wynalazku można zastosować do powlekania wyrobów żelaznych i stalowych inne organiczne związki żelaza, np. winian lub salicylan.

Powłoki, wytworzone sposobem według niniejszego wynalazku, służą do rozmaitych celów w przemyśle. Powłoki takie stosuje się na blaszki do elektromagnesów na utworzonych z płyt rdzeniach transformatorów oraz odnośnych urządzeń elektrycznych, przyczem służą one jako warstwa izolacyjna lub błona zamiast łusek lub innych powłok między płytami. Urządzenia takie, jak dobrze wiadomo, wytwarza się z ułożonych na sobie cienkich, płaskich kawałków żelaza odpowiedniego kształtu, przyczem łuska lub inny materiał izolujący służy do izolowania stykających się ze sobą powierzchni kawałków, aby zredukować straty, spowodowane prądami wirowymi. Okazało się, że w pewnych konstrukcjach rdzeni transformatorów, w których łuska

służy jako izolator, opór elektryczny, prostopadły do płaszczyzny blaszek, wynosi 100 omów, natomiast opór ten w rdzeniu identycznym, lecz zrobionym z blaszek, powleczonech według niniejszego wynalazku, wynosi 4.000.000 omów.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania powłok ochronnych na przedmiotach żelaznych i stalowych, znamieny tem, że powierzchnię przedmiotu poddaje się działaniu wodnego roztworu o znacznej zawartości szczawianu żelazowego aż do wytworzenia powłoki o znacznej grubości.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że powierzchnię takiego wyrobu poddaje się działaniu zakwaszonego wodnego roztworu o znacznej ilości szczawianów żelaza.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że podczas powlekania przez kąpiel przepuszcza się prąd elektryczny, przyczem powlekany przedmiot służy jako anoda.

4. Sposób według zastrz. 2, znamien-

ny tem, że roztwór szczawianu żelazowego zakwasza się kwasem organicznym, co najmniej tak zjonizowanym, jak kwas octowy o stężeniu, wystarczającym do zapobieżenia hydrolizie szczawianu żelazowego, lecz nie powodującym wytrawiania powierzchni powlekanej.

5. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że roztwór zakwasza się kwasem szczawiowym.

6. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że roztwór szczawianu żelazowego zakwasza się kwasem mineralnym o stężeniu, dostatecznym do zapobieżenia hydrolizie szczawianu żelazowego, lecz niepowodującym wytrawiania powierzchni powlekanej.

7. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że roztwór zakwasza się kwasem siarkowym.

8. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że roztwór zakwasza się kwasem fosforowym.

Curtin-Howe Corporation.

Zastępca: M. Skrzykowski,

rzecznik patentowy.

