

Warszawa, 6 listopada 1933 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C23f 7/06
BIBLIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 18674.

Kl. 48 ~~d, z.~~

48d 7/06

Aluminum Colors, Incorporated
(Indianapolis, Indiana, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób obróbki powierzchni przedmiotów z glinu lub ze stopów glinowych.

Zgłoszono 17 maja 1932 r.
Udzielono 24 czerwca 1933 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy obróbki powierzchni przedmiotów z glinu oraz ze stopów glinowych w celu wytworzenia na nich zabarwionych powłok, zwłaszcza zaś powłok barwnych, odpornych na nagryzanie. Nazwa „glin” użyta została w niniejszym opisie i w zastrzeżeniach dla glinu o wszelkich stopniach czystości. Nazwa „stop glinowy” albo „stop” obejmuje w niniejszym opisie i zastrzeżeniach wszelkie stopy glinowe, posiadające 50% lub wyższą zawartość glinu.

Bardzo często pożądane jest utrwalenie barwnej powierzchni metalowej, jak również otrzymywanie wyrobów o powierzchniach, uodpornionych przeciwko działaniu czynników nagryzających. Glin i stopy gli-

nowe były przedmiotem licznych badań i prób, zmierzających do wytwarzania powłok barwnych na powierzchni metalowej, przyczem również usiłowano wytwarzać chemicznie na glinie i jego stopach powłoki odporne na korozję. Pomimo że usiłowania te osiągnęły pewne powodzenie, to jednakże żaden ze znanych dotychczas sposobów nie daje zadowalających wyników, o ile chodzi o otrzymanie trwałej i jednolitej powłoki barwnej.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób trwałego i równomiernego zabarwiania powierzchni wyrobów z glinu lub ze stopów glinowych, przy jednoczesnem otrzymywaniu powłoki, odpornej na nagryzanie, zapomocą odpowiedniej obróbki.

Według wynalazku powierzchnie przedmiotów z glinu lub ze stopów glinowych pokrywa się chemicznie wytworzoną powłoką, w której osadzony jest nierozpuszczalny związek nieograniczony.

Wykryto, że po wytworzeniu na powierzchni przedmiotu z glinu albo ze stopu glinowego twardej i chłonnej powłoki tlenkowej można zapomocą późniejszej obróbki osadzić w wymienionej powłoce tlenkowej nierozpuszczalny związek nieorganiczny, który dzięki swej barwie charakterystycznej wytworzy równomiernie i trwale zabarwioną powierzchnię o ładnym wyglądzie. Wykryto również, że jeżeli w wyżej wymienionej powłoce tlenkowej osadzić pewne związki nieorganiczne, to odporność powłoki przeciwko nagryzaniu, a tem samem i odporność tak powleczonej powierzchni znacznie wzrasta.

Według wynalazku przedmiot z glinu albo ze stopu glinowego poddaje się najpierw obróbce, mającej na celu wytworzenie na jego powierzchni twardej i zwartej powłoki tlenkowej, posiadającej dostateczną chłonność, aby po zanurzeniu do cieczy zatrzymać w sobie i na sobie znaczną ilość tej cieczy. Nazwa „powłoka tlenkowa” użyta została w opisie i w zastrzeżeniach w dobrze znanem znaczeniu, stosowaniem w technice i dotyczącem warstwy tlenku glinowego, wytwarzanego sztucznie na powierzchniach przedmiotów z glinu lub ze stopów glinowych zapomocą traktowania tych powierzchni kwasami, np. kwasem siarkowym, chromowym i t. d. lub alkalicami, np. węglanem sodowym, lub siarczanami alkalicami oraz kwaśnymi siarczanami, np. siarczanem sodowym lub kwaśnym siarczanem sodowym i t. d., z dodawaniem lub bez dodawania innych substancji oraz ze stosowaniem lub bez stosowania doprowadzanej z zewnątrz energii elektrycznej. Pojęcie „powłoka tlenkowa” nie dotyczy jednakże cienkiej błonki tlenku glinowego, tworzącej się w sposób naturalny na tym

metalów lub jego stopach skutkiem zetknięcia z powietrzem.

Po wytworzeniu znanym sposobem powłoki tlenkowej stosuje się obróbkę według wynalazku w celu osadzenia w powłoce tlenkowej nierozpuszczalnego związku nieorganicznego. Obróbka ta polega w szczególności na wprowadzeniu przedmiotu z glinu lub ze stopu glinowego z powłoką tlenkową w zetknięcie z roztworem, najlepiej lecz nie koniecznie wodnym, związku rozpuszczalnego, którego nieorganiczny anion albo kation, łącząc się z nieorganicznym kationem albo anionem innego rozpuszczalnego związku, wytwarza nieorganiczny związek o charakterystycznym zabarwieniu i (albo) o własnościach, zabezpieczających od nagryzania. Okazało się, że jeżeli pokryty tlenkiem przedmiot metalowy zetknie z roztworem lub też zanurzyć w roztworze, to nieorganiczny anion albo kation, zawarty w tym roztworze, zostaje pochłonięty przez powłokę tlenkową albo osadzony na niej tak, iż następna obróbka przedmiotu, polegająca na traktowaniu roztworem innego związku rozpuszczalnego o kationie lub anionie, zdolnym do łączenia się z nieorganicznym kationem lub anionem, poprzednio pochłoniętym przez powłokę, na nierozpuszczalny związek nieorganiczny, powoduje strącenie tego związku na powłoce tlenkowej i wewnątrz niej, przyczem strącony nierozpuszczalny związek nieorganiczny osadza się tak trwale i mocno w powłoce tlenkowej, że tworzy z nią jednolitą i trwałą powłokę.

Jeżeli strącony związek nieorganiczny w powłoce tlenkowej ma charakterystyczne zabarwienie, to barwa ta lub jej odcień udziela się powłoce tlenkowej, dzięki czemu powierzchniom wyrobów z glinu lub ze stopów glinowych można nadawać równomierne i trwałe zabarwienie w pożądanym odcieniu. Jednocześnie, jeśli tak strącony nierozpuszczalny związek nieorganiczny posiada własności, zabezpieczające od nagryza-

nia, to powłoka tlenkowa, zawierająca ten związek, o wiele lepiej chroni powleczonego przedmiot glinowy lub ze stopu glinowego.

Według wynalazku przedmiot glinowy albo ze stopu glinowego zaopatruje się najpierw w powłokę tlenkową o pożądanych własnościach. Powłoka powinna być twarda, zwarta i dobrze przylegać do powierzchni przedmiotu, przyczem powinna być zdolna do pochłaniania znacznej ilości roztworu, z którym styka się ją później. Pożądane również jest, aby powłoka tlenkowa była dostatecznie gruba, chociaż w niektórych wypadkach stosunkowo cienkie powłoki również dają dobre wyniki.

W celu wytworzenia chłonnych powłok tlenkowych o własnościach, odpowiednich do celów niniejszego wynalazku, stosuje się cały szereg roztworów, a między innymi roztwory kwasu siarkowego, chromowego, węglanu sodowego i dwuchromianu potasu, kwasu fosforowego oraz jego soli, cytrynianu amonowego lub mleczanu amonowego, kwasu cytrynowego i jego soli oraz węglanu sodowego. Obróbka przedmiotu z glinu albo ze stopu glinowego temi roztworami w celu wytworzenia żądanej powłoki tlenkowej może polegać albo na zanurzeniu przedmiotu w roztworze, przyczem powłoka wytwarza się skutkiem działania roztworu albo też działanie roztworu uzupełnia się, stosując przedmiot, przeznaczony do pokrycia, jako anodę w komorze, w której dany roztwór służy jako elektrolit, oraz przeprowadzając przez elektrolit prąd elektryczny. Sposoby i szczegóły wytwarzania powłok na glinie i stopach glinowych zapomocą wyżej wspomnianych roztworów są dobrze znane i dostatecznie opisane dlatego też w dalszym ciągu opisu podane zostaną jedynie najodpowiedniejsze sposoby i roztwory. Tak więc do wytwarzania powłok tlenkowych najlepiej jest stosować trzy rodzaje roztworów, a mianowicie kwas siarkowy, kwas chromowy, albo dwurwęglan sodowy i dwuchromian potasu. Przy wytwa-

rzaniu powłoki tlenkowej zapomocą roztworów kwasu siarkowego najlepiej jest stosować roztwory wodne o zawartości od 1% do 70% kwasu siarkowego. Przedmiot przeznaczony do powleczenia umieszcza się w tej kąpeli jako anodę, przyczem katodą może być inny przedmiot glinowy albo ołów lub inny metal. Przy użyciu 7%-owego kwasu siarkowego stosuje się gęstość prądu od 0,01 do 0,4 ampera na $6,25 \text{ cm}^2$, a działanie roztworu trwa około 30 minut. Przy użyciu bardziej rozcieńczonego kwasu zaleca się ogrzewanie roztworu w celu zwiększenia szybkości reakcji. Przy użyciu bardziej stężonego kwasu stosuje się niższe gęstości prądu na anodzie.

Przy użyciu kwasu chromowego, można zasadniczo zastosować warunki, podane dla kwasu siarkowego. W praktyce jednak okazało się, że 3%-owy roztwór kwasu chromowego daje doskonałe wyniki. Roztwór podczas procesu powlekania należy ogrzewać w przybliżeniu do 40°C .

Przy użyciu węglanu sodowego i dwuchromianu potasu dobre wyniki daje proste zanurzenie przedmiotu, przeznaczonego do pokrycia, w roztworze bez stosowania energii elektrycznej z zewnątrz. Zaleca się również podczas procesu powlekania ogrzewać roztwór do wrzenia. Dobre wyniki daje roztwór, zawierający około 0,5 do 6% węglanu sodowego i około 0,1 do 1% dwuchromianu potasu, lecz najlepiej jest stosować roztwór, zawierający około 2% węglanu sodowego oraz 0,5% dwuchromianu potasu.

Po wytworzeniu dobrej powłoki tlenkowej na powierzchni przedmiotu z glinu albo ze stopu glinowego poddaje go się dalszej obróbce, w celu osadzenia w jego powłoce nierozpuszczalnego związku nieorganicznego.

Określenie „związek nieorganiczny”, użyte w niniejszym opisie i zastrzeżeniach, obejmuje oprócz związków ściśle nieorganicznych również żelazi- i żelazocyjanki. Określenie „nierozpuszczalny związek

nieorganiczny", użyte w opisie i zastrzeżeniach dotyczy związków określonego typu, zasadniczo nie rozpuszczalnych w wodzie.

Określenie „tlenek metalu", użyte w niniejszym opisie i zastrzeżeniach, obejmuje oprócz tlenków metali również wodorotlenki, które mogą się tworzyć podczas utleniania metali w roztworach wodnych. Określenie „nierozpuszczalne tlenki metali" użyte w opisie i zastrzeżeniach dotyczy takich tlenków metalicznych, które zasadniczo nie rozpuszczają się w wodzie.

Sposób wprowadzania tych nierozpuszczalnych związków nieorganicznych do wytworzonej uprzednio powłoki tlenkowej składa się z dwóch zabiegów. Pierwszy z nich polega na zetknięciu powierzchni metalowej, pokrytej tlenkiem, z roztworem lub też na zanurzeniu w roztworze, zawierającym anjon albo katjon nierozpuszczalnego związku nieorganicznego, który ma się osadzić w powłoce tlenkowej. Pokryty tlenkiem metal utrzymuje się w zetknięciu z roztworem albo też zanurzony w roztworze przez dostateczny przeciąg czasu, umożliwiając pochłonięcie tego roztworu przez powłokę tlenkową. Drugi zabieg polega na wprowadzeniu przedmiotu, obrobionego za pomocą pierwszego zabiegu, w zetknięcie z drugim roztworem, zawierającym katjon albo anjon, który łącząc się z anjonem lub katjonem, zawartym w poprzednio pochłoniętym roztworze, daje pożądany nierozpuszczalny związek nieorganiczny. Tak osadzony związek nieorganiczny tworzy istotną całość z powłoką tlenkową i jest z nią trwale połączony.

Ponieważ wynalazek dotyczy również barwienia wyrobów z glinu albo z jego stopów, poniżej podano szereg przykładów wykonywania sposobu według wynalazku w celu otrzymania powłok o różnych barwach i odcieniach. W przykładach tych powłokę tlenkową można wytwarzać na przedmiocie z glinu albo ze stopu glinowego zapomocą jednego ze znanych sposobów, lecz naj-

piej jest stosować roztwory kwasu siarkowego lub chromowego, albo roztwory węglanu sodowego i dwuchromianu potasu.

Przykład I. Dla otrzymania jasnej brunatnej powłoki przedmiot z powłoką tlenkową zanurza się najpierw w roztworze dwuchromianu potasu ($K_2Cr_2O_7$), a następnie zanurza się w roztworze azotanu srebra ($AgNO_3$). Dla otrzymania czerwono-bronzonej powłoki przedmiot, powleczoney tlenkiem zanurza się w roztworze rozpuszczalnej soli miedziowej, np. siarczanu miedziowego ($CuSO_4$), a następnie w roztworze żelazocyjanku potasu ($K_4Fe(CN)_6$). W celu otrzymania ciemno bronzowej powłoki przedmiot, powleczoney tlenkiem, zanurza się do roztworu octanu ołowiu ($Pb(C_2H_3O_2)_2$), a następnie do roztworu siarczku amonowego ($(NH_4)_2S$).

Przykład II. Czerwoną powłokę można otrzymać zanurzając przedmiot, powleczoney tlenkiem, do roztworu octanu uranowego ($UO_2(C_2H_3O_2)_2$) albo azotanu uranowego ($UO_2(NO_3)_2$), a następnie do roztworu żelazocyjanku potasowego ($K_4Fe(CN)_6$).

Przykład III. Żółtą powłokę można osiągnąć, zanurzając przedmiot, powleczoney tlenkiem, do roztworu octanu kadmowego ($Cd(C_2H_3O_2)_2$), azotanu kadmowego ($Cd(NO_3)_2$) lub chlorku kadmowego ($CdCl_2$), a następnie zanurzając go do roztworu siarczku amonowego ($(NH_4)_2S$), siarkowodoru (H_2S), albo siarczku alkalicznego, np. sodowego lub potasowego. Żółte zabarwienie powłoki można również otrzymać zanurzając powleczoney tlenkiem przedmiot do roztworu octanu ołowiu ($Pb(C_2H_3O_2)_2$), a następnie zanurzając go do roztworu dwuchromianu potasu ($K_2Cr_2O_7$) albo chromianu potasu (K_2CrO_4). Żółtą powłokę można także otrzymać, stosując roztwór octanu cynku ($Zn(C_2H_3O_2)_2$), jako roztwór pierwszy oraz roztwór dwuchromianu potasu ($K_2Cr_2O_7$) albo podobny dwuchromian al-

kaliczny lub chromian, jako drugi roztwór. Żółte zabarwienie powłoki daje się otrzymać również przy użyciu roztworu azotanu barowego ($Ba(NO_3)_2$) albo octanu barowego ($Ba(C_2H_3O_2)_2$) jako roztworu pierwszego i dwuchromianu alkalicznego albo chromianu, jako drugiego roztworu.

Przykład IV. Glin oraz jego stopy można pobielać, stosując roztwór octanu ołowiu ($Pb(C_2H_3O_2)_2$), a następnie roztwór siarczanu sodowego (Na_2SO_4). Można również użyć do pobielenia roztworu octanu ołowiu, a następnie roztworu arsenianu sodowego (Na_3AsO_4).

Przykład V. Powierzchnię czarną można łatwo otrzymać, zanurzając powleczone tlenkiem przedmiot do roztworu octanu kobaltowego ($Co(C_2H_3O_2)_2$) albo do roztworu azotanu lub chlorku tego metalu, a następnie do roztworu siarczku amonowego ($(NH_4)_2S$). Czarne powierzchnie można otrzymać również, zanurzając powleczone tlenkiem metalu najpierw do roztworu octanu niklu ($Ni(C_2H_3O_2)_2$), a następnie wprowadzając do roztworu siarczku amonowego ($(NH_4)_2S$).

Przykład VI. Błękitną powierzchnię można otrzymać, zanurzając najpierw powleczone tlenkiem przedmiot do roztworu żelazocyjanku potasu ($K_4Fe(CN)_6$), a następnie zanurzając go w roztworze siarczanu żelazowego ($Fe_2(SO_4)_3$) lub chlorku żelazowego ($FeCl_3$). Można również otrzymać błękitną powłokę, zanurzając najpierw powleczone tlenkiem przedmiot do roztworu siarczanu żelazowego ($FeSO_4$) lub chlorku żelazowego ($FeCl_2$), a następnie do roztworu żelazicyjanku potasu ($K_3Fe(CN)_6$).

Przykład VII. Pomarańczową powierzchnię można otrzymać, zanurzając przedmiot powleczone tlenkiem najpierw do roztworu winianu antymonylo-potasowego ($K(SbO)C_4H_4O_6$), a następnie do roztworu siarkowodoru (H_2S).

Przykład VIII. Zieloną powierzchnię można otrzymać, zanurzając przedmiot,

powleczone tlenkiem, do roztworu siarczanu miedzi ($CuSO_4$), a następnie do roztworu arsenianu sodowego (Na_2HAsO_3).

W powyższych przykładach zabarwienie wytwarza się w każdym przypadku dzięki strąceniu w powłoce tlenkowej, przedmiotu z glinu albo ze stopu glinowego, nierozpuszczalnego związku nieorganicznego. A więc w przykładzie I w powłoce tlenkowej strąca się dwuchromian srebra ($Ag_2Cr_2O_7$), żelazocyjanek miedzi ($Cu_2Fe(CN)_6$), albo siarczki ołowiu (PbS) zależnie od użytych odczynników. W przykładzie II strąca się żelazocyjanek uranu, dający czerwono zabarwioną powłokę. W przykładzie III w powłoce tlenkowej osadza się strącony osad siarczku kadmowego, chromianu ołowiu, chromianu cynku albo baru, wytwarzając różne odcienie barwy żółtej. W przykładzie IV osadzają się w powłoce tlenkowej: siarczki ołowiu i arsenin ołowiu, dając barwę białą. W przykładzie V osadzają się w powłoce tlenkowej: siarczki kobaltu i siarczki niklu, dając czarną powierzchnię. W przykładzie VI osadzają się w powłoce tlenkowej: żelazocyjanek żelazowy i żelazicyjanek żelazawy, tworząc różne odcienie niebieskie. W przykładzie VII w powłoce tlenkowej strąca się siarczki antymonu i nadaje powierzchni barwę pomarańczową. W przykładzie VIII na glinie i jego stopach powłoka tlenkowa barwi się na zielono, dzięki strąceniu arseninu miedziowego. W wyżej podanych przykładach oraz we wszystkich przypadkach, gdzie nierozpuszczalny związek nieorganiczny osadza się w powłoce tlenkowej przedmiotu z glinu albo ze stopu glinowego, powleczonego tlenkiem, zgodnie z wynalazkiem głębokość i intensywność wytworzonej barwy można zwiększać, powtarzając obróbkę różnymi związkami rozpuszczalnymi. Tak więc np. w przykładzie VIII, jasno zieloną barwę, nadaną powleczonemu tlenkiem przedmiotowi zapomocą zanurzenia go do roztworu siarczanu mie-

dziowego, a następnie do roztworu arseninu sodowego, można pogłębić oraz nadać jej większą intensywność, zanurzając przedmiot powleczoney tlenkiem ponownie do roztworu siarczanu miedzi, a następnie znów do roztworu arseninu sodowego.

Przy wprowadzaniu tlenków metali do uprzednio wytworzonej powłoki tlenkowej stosuje się również dwa zabiegi. Pierwszy z nich polega na zetknięciu powleczonej tlenkiem powierzchni metalowej z roztworem, zawierającym jon metalu pożądanego tlenku metalowego w postaci związku rozpuszczalnego. Powleczoney tlenkiem przedmiot utrzymuje się w roztworze przez czas wystarczający do pochłonięcia przez powłokę tlenkową pożądaney ilości soli z roztworu. Drugi zabieg polega na wprowadzaniu powleczonego tlenkiem metalu, nasyconego już roztworem rozpuszczalnej soli metalu, w zetknięciu z drugim roztworem, zdolnym do utleniania rozpuszczalnej soli metalu z jednoczesnem wytworzeniem nierozpuszczalnego tlenku metalowego albo wodorotlenku. Nierozpuszczalny tlenek metalu osadza się w ten sposób na powłoce tlenkowej przedmiotu glinowego lub wewnątrz niej i nadaje jej trwałe zabarwienie.

Jako specjalny przykład wytwarzania w powłoce tlenkowej przedmiotów z glinu lub ze stopu glinowego tych tlenków metalicznych o charakterystycznym zabarwieniu można podać, co następuje. Powleczoney tlenkiem przedmiot można najpierw zanurzyć do roztworu rozpuszczalnej soli ołowiu, np. octanu albo azotanu, a następnie traktować roztworem czynnika utleniającego, np. nadmanganianu potasu, albo roztworem podchlorynu lub wodą chlorową lub jakimkolwiek innym czynnikiem utleniającym. Roztwór octanu ołowiu może mieć dowolne stężenie, najlepiej jednak stosować roztwór, zawierający około 20% octanu ołowiu. Jako środek utleniający zaleca się stosować 5 — 10%-owy roztwór nad-

manganianu potasu w temperaturze około 70°C. Przy użyciu takich odczynników otrzymuje się powłokę, zabarwioną brązowo, o wysokiej odporności przeciwko nagryzaniu. Zmieniając ilość osadzonego w powłoce tlenku ołowiu, to znaczy zmieniając stężenie roztworu rozpuszczalnej soli ołowiu, zapomocą której traktuje się najpierw powłokę tlenkową, można otrzymywać różne odcienie zabarwienia. Stosowanie nadmanganianu również wpływa na odcień wytworzonej powłoki, często dzięki temu, że jednocześnie z nierozpuszczalnym tlenkiem ołowiu osadza się tlenek manganu.

Dla otrzymywania ciemno brązowych aż do czarnych zabarwień powłoki, można stosować, jako środki barwiące, tlenki kobaltu. Dla wytworzenia tych zabarwień powleczoney tlenkiem przedmiot traktuje się najpierw roztworem, zawierającym około 20% rozpuszczalnej soli kobaltu, np. octanu, azotanu, siarczanu albo chlorku, a następnie nasyconą powłokę tlenkową traktuje się roztworem czynnika utleniającego w temperaturze około 70°C, przyczem zaleca się stosować 5 do 10%-owy roztwór nadmanganianu potasu, jako środek utleniający, chociaż można stosować także i inne czynniki utleniające.

Wykryto, że jeśli pewne powłoki tlenkowe wytwarzać chemicznie na przedmiocie z glinu albo ze stopu glinowego, a następnie powleczoney przedmiot poddawać barwieniu, zapomocą barwników organicznych, to pewne barwniki, pochłaniane przez powłokę, nadają metalowi charakterystyczną barwę użytego materiału barwiącego.

Stwierdzono jednak już dawniej, że nie wszystkie związki organiczne, należące do ogólnej klasy barwników i stosowane, jako środki barwiące, dają pożądaney wyniki, np. jeżeli przedmiot z powłoką tlenkową potraktować roztworem zasadowego barwnika organicznego, to barwnik taki nie ulega adsorbcji przez powłokę i tem samem po-

wierzchnia przedmiotu się nie barwi. Jednakże z powodu czystych i charakterystycznych zabarwień jakie dają związki organiczne, pożądane jest wynalezienie sposobu, umożliwiającego stosowanie tych barwników do barwienia przedmiotów z glinu albo z jego stopów.

Termin „zasadowy barwnik organiczny” zastosowano w niniejszym opisie w znaczeniu, jakie posiada on w technice barwniczej. Termin ten oznacza barwniki, będące solami zasad organicznych (które są bezbarwne i nierozpuszczalne), a nazwa „zasadowych” nadawana tym barwnikom wyprowadza się stąd, że ich zdolność barwienia należy przypisać całkowicie zasadowej własności soli.

Jeśli przedmiot glinu albo ze stopu glinowego, zaopatrzony w odpowiednią powłokę tlenkową, zanurzyć do roztworu zaprawy, a następnie do roztworu zasadowego organicznego barwnika, to roztwór łatwo ulegnie pochłonięciu przez zawierającą zaprawę powłokę tlenkową, co spowoduje zabarwienie powierzchni, przyczem zasadowy barwnik organiczny zostaje tak trwale i ściśle pochłonięty przez powłokę tlenkową, iż tworzy nie dający się usunąć trwałe jej składnik. Określenie „zaprawa”, użyte w opisie oraz w zastrzeżeniach ma znaczenie, zwykle stosowane w technice farbiarskiej. Z pośród substancyj, których można używać jako zapraw stosuje się następujące: taninę, kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas fosforowolframowy, kwas salicylowy, szczawiowy, stearowy, sulfonowany olej rydocynowy, kwas benzoesowy, krzemian sodowy, winian potasu, szczawian amonu, benzoesan sodowy, cytrynian żelazowo-amonowy, fosforan dwuamonowy, szczawian sodowy, fosforan dwusodowy, winian sodowy, cytrynian amonu, boran sodowy, molibdenian amonu, cytrynian amonu, kwas galusowy, winian antymonylopotasowy, żelazocyjanek potasu, benzoesan sodowy oraz dwuchromian potasu.

Następny zabieg polega na tem, że przedmiot, powleczone tlenkiem oraz zawierający w powłoce pochłoniętą zaprawę, traktuje się w odpowiedni sposób roztworem zasadowego barwnika organicznego o pożądanej barwie.

Obróbkę tę można skutecznie zapomocą prostego zanurzenia lub zraszania, przez co powierzchnia przedmiotu nabywa koloru barwnika, poczem przedmiot suszy się w odpowiedni sposób.

Można stosować pewne barwniki organiczne, z pośród których można wymienić: safraninę *T*, rodaminę *B*, zielen Victoria, auraminę, chryzoidynę *R*, zielen brylantową *B*, oraz błękit Victoria *B*. Wynalazek nie ogranicza się do stosowania wyżej wymienionych barwników, lecz obejmuje również stosowanie innych określonych poprzednio zasadowych barwników organicznych.

Poniżej podaje się przykłady zastosowania sposobu według wynalazku.

Przykład A. Przedmiot ze stopu glinowego zaopatrzono w odpowiednią powłokę tlenkową, stosując ten przedmiot, jako anodę w komorze elektrolitycznej, w której, jako elektrolit, użyto roztworu kwasu siarkowego. Przedmiot pokryty w ten sposób tlenkiem obrobiono, a następnie zanurzono w 5%-wym roztworze winianu antymonylo-potasowego na przeciąg 10 minut, następnie starannie go wymyło i zanurzono na 12 minut do 1%-wego roztworu safraniny *C*; otrzymano intensywne czerwone zabarwienie powierzchni.

Przykład B. Przedmiot glinowy, zaopatrzony w powłokę tlenkową, jak w przykładzie A, zanurzono w 3%-owym roztworze krzemianu sodowego na przeciąg 10 minut. Następnie starannie go wymyło i zanurzono na 15 minut do 1%-owego roztworu błękitu Victoria *B*; otrzymano ciemnoniebieskie zabarwienie powierzchni.

Przykład C. Przedmiot glinowy, zaopatrzony w powłokę tlenkową, jak w przy-

kładzie A, zanurzono na 5 minut w 5%-owym roztworze taniny. Następnie przedmiot starannie wymyto i zanurzono na 10 minut do 1%-owego roztworu rodaminy B; otrzymano jaskrawoczerwone zabarwienie powierzchni.

Przykład D. Przedmiot ze stopu glinowego, pokryty tlenkiem, zanurzono na 15 minut do 5%-owego roztworu kwasu fosforowo-wolfrامowego. Następnie przedmiot starannie wymyto i zanurzono na 15 minut do 1%-owego roztworu safraniny T; otrzymano czerwone zabarwienie powierzchni. Z praktyki okazało się, że stężenie roztworów, w których zanurza się pokryty tlenkiem metal, nie jest czynnikiem decydującym i że roztwory, zawierające zaledwie 1% rozpuszczalnego związku, albo roztwory, całkowicie nasycone rozpuszczalnym związkiem, dają pożądane zabarwienia. Jednakże lepiej jest stosować roztwory stężone, ponieważ zauważono, że w roztworach bardziej stężonych pochłanianie roztworu przez powłokę tlenkową metalu jest znacznie szybsze niż przy użyciu roztworów rozcieńczonych. Stwierdzono również, że temperatura roztworów w chwili wprowadzania do nich przedmiotu, powleczonego tlenkiem, nie stanowi również czynnika decydującego, i że dobre zabarwienie można otrzymać zarówno zapomocą roztworów gorących jak i zimnych. Chociaż wynalazek dotyczy głównie barwienia przedmiotów z glinu oraz ze stopów glinowych, to jednakże przedmioty, obrobione w ten sposób, są w wielu przypadkach bardziej odporne na nagryzanie od przedmiotów, powleczonech tylko tlenkiem. Odnosi się to szczególnie do przypadku, gdy w powłoce tlenkowej osadza się nierozpuszczalny związek nieorganiczny, zawierający jon chromowy. Przeciwnagryzające działanie chromianu zwiększa odporność pierwotnej powłoki tlenkowej, dzięki czemu przedmiot powleczony i zabarwiony jest szczególnie odporny przeciwko działaniu czynników nagryzających.

To samo odnosi się również do przypadku, gdy w powłoce tlenkowej strącają się nierozpuszczalne tlenki metali, ponieważ dzięki ich obecności powłoka nabiera lepszych własności przeciwko nagryzaniu.

W porowatej chłonnej powłoce tlenkowej można również osadzać pewne barwniki nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w większości rozpuszczalników. Można to osiągnąć zapomocą kolejnego traktowania powłoki przez dwa lub więcej roztworów związków, które, reagując ze sobą, wytwarzają barwnik nierozpuszczalny, dzięki czemu można otrzymać powłoki, zabarwione bardzo trwale. W ten sposób można osadzać np. barwniki azowe, jak również niektóre z barwników kadziowych, a także barwniki, otrzymywane przez utlenienie leukozasady a więc, np. barwniki trójfenylometanowe. Czerwień para, barwnik dwuazowy zasadniczo nierozpuszczalny w wodzie, można osadzić np. zapomocą obróbki powłoki chłonnej wodnym roztworem zdwuazowanej *p*-nitroaniliny, właściwie chlorowodoru *p*-nitrodwuazobenzenu oraz zapomocą kondensacji z roztworem β -naftolu. W celu wytworzenia tego barwnika zdwuazowany roztwór przygotowuje się w zwykły sposób, traktując roztwór *p*-nitroaniliny, najlepiej około 10%-owym kwasem solnym, aby wytworzyć chlorowoderek, a następnie roztworem azotynu sodowego, w temperaturze około 5 do 10°C, aby wytworzyć związek dwuazoniowy. Przedmiot, przeznaczony do zabarwienia, zanurza się do zimnego roztworu zdwuazowanego, dzięki czemu roztwór ten zostaje pochłaniany przez powłokę tlenkową. Następnie przedmiot zanurza się w alkalicznym 5%-owym roztworze β -naftolu. Ten roztwór zostaje również pochłonięty przez powłokę tlenkową i reaguje z uprzednio pochłoniętym roztworem, wytwarzając jasno czerwony barwnik, znany pod nazwą czerwieni para. Kolejność w jakiej odpowiednie roztwory zostają pochłaniane przez powłokę nie sta-

nowi również czynnika decydującego, chociaż zaleca się pochłaniać najpierw zdwuzowany roztwór chlorowodoru *p*-nitroaniliny. Naogół również najlepiej jest zaprawić powłokę tlenkową zapomocą pewnej zaprawy, jak kwasu fosforowolframowego, albo taniny, chociaż w odpowiednich warunkach można otrzymać dobre wyniki i bez zaprawy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki chłonnych, powleczonych tlenkiem metalu powierzchni przedmiotów z glinu albo ze stopów glinowych, znamienny tem, że powierzchnie te traktuje się kolejno roztworami, które reagują ze sobą w tej powłoce, nadając powłokom zabarwienie, ewentualnie jednocześnie z zabarwieniem odporność na działanie czynników nagryzających.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że powłokę tlenkową traktuje się kolejno roztworami związków nieorganicznych, skutkiem czego dzięki podwójnej wymianie osadza się w powłoce nierozpuszczalny związek nieorganiczny.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że powłokę tlenkową traktuje się kolejno roztworami rozpuszczalnych związków, zdolnych do reakcji między sobą, skutkiem czego w powłoce tlenkowej strąca się nierozpuszczalny związek organiczny.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się roztworem octanu ołowiu oraz tlenowym związkiem chromowym metalu alkalicznego, np. roztworem dwuchromianu potasu, przyczem otrzymuje się żółto zabarwioną powierzchnię.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się roztworem związku kobaltu lub roztworem związku niklu oraz roztworem siarczku amonu, przyczem otrzymuje się czarno zabarwioną powierzchnię.

6. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się roztworem alkaliczno cyjanowych związków żelaza oraz roztworem siarczanu lub chlorku żelaza, przyczem otrzymuje się błękitno zabarwioną powierzchnię.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się związkiem uranowym oraz żelazocyjankiem metalu alkalicznego, np. żelazocyjankiem potasu, przyczem otrzymuje się czerwono zabarwioną powierzchnię.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się roztworem związku metalu oraz roztworem środka utleniającego w celu strącenia w niej tlenku metalowego o pożądanym zabarwieniu.

9. Sposób według zastrz. 1 i 8, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się roztworem związku ołowiu albo kobaltu oraz roztworem nadmanganianu potasu, przyczem w powłoce strąca się brązowy lub ciemno brązowy tlenek.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się roztworem octanu ołowiu oraz roztworem nadmanganianu potasu.

11. Sposób według zastrz. 9, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się roztworem octanu kobaltu oraz roztworem nadmanganianu potasu.

12. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową traktuje się kolejno roztworami zaprawy oraz zasadowego barwnika organicznego, zdolnego do łączenia się z daną zaprawą.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tem, że powleczony tlenkiem przedmiot zanurza się w roztworze zaprawy, aby wywołać adsorbcję części roztworu przez powłokę chłonną, a następnie na wspomnianą powłokę wprowadza się barwnik organiczny, zdolny do łączenia się z wy-

mienionym roztworem zaprawy z jednoczesnem strąceniem in situ osadu o charakterystycznej barwie.

14. Sposób według zastrz. 1, 3, 12 i 13, znamienny tem, że chłonną powłokę tlenkową po obróbce zaprawą traktuje się roztworem zdwuazowanego chlorowodorku p -nitrobenzenodwuazowego, poczem traktuje się ją roztworem β -naftolu.

15. Sposób według zastrz. 1 i 13, znamienny tem, że powłokę tlenkową zaprawia się kwasem fosforowolframowym albo tanniną.

Aluminum Colors,
Incorporated.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.