

URZĄD PATENTOWY

C23b 9/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18783.

Kl. 48 a, 6/01.

Ernest Windsor-Bowen
(Londyn, Wielka Brytania)
i Charles Hugh Roberts Gower
(Londyn, Wielka Brytania).

48a 9/02

Sposób powlekania przedmiotów z glinu albo ze stopów glinowych warstwą ochronną.

Zgłoszono 20 grudnia 1932 r.

Udzielono 18 sierpnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 6 stycznia 1932 r. dla zastrz. 1—5, 7—9, 13—20; 6 października 1932 r. dla zastrz. 23 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu powlekania wyrobów z glinu albo stopów glinowych warstwą tlenku lub wodorotlenku glinowego.

Znane są już sposoby elektrolitycznej obróbki przedmiotów z glinu albo stopów glinowych w celu wytworzenia na nich warstwy ochronnej z tlenku lub z wodorotlenku glinowego albo z zasadowej soli glinowej. Warstwę taką można również otrzymać zapomocą prostego zanurzenia przedmiotów w specjalnych roztworach.

Wytworzone warstwy tlenkowe lub wodorotlenkowe mają dobre własności o-

chronne przeciwko ścieraniu, korozji atmosferycznej lub nagryzaniu przez pewne ciecze albo roztwory. Poza tem, zależnie od swego składu, mogą być barwione barwnikami. Stanowią one również izolację elektryczną.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania powłok ochronnych posiadają pewne niedogodności, które wynalazek niniejszy usuwa.

Należy zaznaczyć, że przedmioty glinowe i z jego stopów różnią się znacznie między sobą zarówno składem, jak i ciężarem właściwym. Prócz tego powierzch-

nia tych wyrobów zmienia się znacznie, zależnie od tego, czy są one polerowane, walcowane lub odlewane, wskutek czego równomierny przepływ prądu jest mniej lub więcej ułatwiony i mniej lub bardziej doskonały, zwłaszcza przy użyciu małego napięcia. Obecność miedzi, cynku, krzemu i innych pierwiastków, wprowadzonych do stopów, w celu nadania im specjalnych właściwości, wywiera określony wpływ na powstawanie powłoki, z czego wynika, że najlepszym sposobem powlekania byłby taki, który dawałby się stosować prawie jednakowo we wszystkich wypadkach. Wiadomo np. że sposób, zapewniający powstawanie warstwy z tlenku lub wodorotlenku glinowego na powierzchni z duraluminu może dać dobre wyniki, a nie da jednakże dobrych wyników w zastosowaniu do innych stopów, zawierających np. znaczny procent krzemu, a nawet w zastosowaniu do czystego glinu.

Wiadomo, że warunki wytwarzania warstw tlenku albo wodorotlenku mogą się znacznie zmieniać. Glin, zanurzony w elektrolicie i użyty jako anoda, nie wykazuje żadnej skłonności do rozpuszczania się, a pasywność jego należy przypisać temu, że na jego powierzchni powstaje błonka mniej lub więcej odporna. Odporność tej błonki można zwiększać lub zmniejszać, zmieniając elektrolit, przyczem pasywność można obniżać do tego stopnia, że następuje rozpuszczanie się glinu w elektrolicie.

Dlatego też, aby sposób powlekania przedmiotów z glinu albo stopu glinowego warstwą tlenku uwodnionego lub nieuwodnionego dawał najlepsze wyniki w najrozmaitszych warunkach, musi on umożliwiać powstawanie warstw tlenku albo wodorotlenku glinowego, któreby były bardzo twarde i stanowiły jedną całość z metalem, albo warstw, bardzo dobrze przewodzących oraz posiadających bardzo dużą chłonność względem barwników. Te ostatnie warstwy powstają w warunkach, dają-

cych tlenek możliwie najbardziej uwodniony, przyczem jednakże warunki są takie, iż glin nie rozpuszcza się w elektrolicie ze stratą metalu.

Stwierdzono, że istnieje ścisła zależność między składem elektrolitu a rodzajem glinu albo stopu glinowego, przeznaczonego do powlekania.

Sposób według wynalazku znamieny jest tem, że stosuje się prąd elektryczny o napięciu około 80 wolt i więcej i o gęstości 10 — 35 amp na m² obrabianej powierzchni.

W ten sposób osiąga się elektrolizę równomierną, niezależnie od ciężaru właściwego i składu obrabianego materiału, ani też od przekroju czy kształtu obrabianych przedmiotów.

Napięcie stosowanego prądu winno wynosić najlepiej około 100 wolt a nawet i więcej.

Znaczenie tego wynalazku, to jest stosowania prądu o wysokim woltażu i niskim amperażu uwypatnia się szczególnie, jeśli zważyć, że przewodnictwo anody zostaje zmienione przez odpowiedni stosunek ilościowy pierwiastków różnych od glinu, wchodzących w skład anody. Obecność miedzi, cynku, krzemu i innych pierwiastków wywiera znaczny wpływ na napięcie i natężenie prądu oraz na skład kąpieli elektrolitycznej. Wysokie napięcie prądu oraz mała jego gęstość są również konieczne, aby zapewnić równomierny rozkład prądu na całej powierzchni przedmiotów, jeśli mają one np. dużą powierzchnię a małą grubość, albo gdy się ma do czynienia z odlewem bardzo porowatym o zmienym przekroju. Istotnie bowiem obecność licznych wgłębień, nawet mikroskopijnych, zwiększa znacznie rzeczywistą powierzchnię przedmiotu, przeznaczonego do obróbki. Powyższe wskazówki, dotyczące jakości stosowanego prądu, pozwalają osiągnąć absolutną równowagę między różnymi czynnikami, wchodzącymi w grę podczas

wytwarzania powłoki na przedmiotach o różnym składzie i różnych kształtach.

Stwierdzono, że warstwa, otrzymana sposobem według wynalazku wytworzona była z kryształów znacznie mniejszych od kryształów otrzymywanych dawnymi sposobami. Te drobne kryształy, dociśnięte jeden do drugiego, tworzą warstwę ciągłą, zwłaszcza, jeśli, jak opisano poniżej, dodać do elektrolitu soli glinowej, a następnie po obróbce elektrolitycznej zanurzyć przedmiot w roztworze zasadowym.

Oczywiście, ważnem jest, żeby elektrolit, używany przy stosowaniu prądu o wyżej podanych cechach charakterystycznych miał skład, będący w doskonałej równowadze z cechami prądu oraz odpowiadający własnościom glinu albo stopu glinowego, użytego jako anoda, aby móc wytworzyć warstwę pożądanego typu (to jest warstwę twardą albo bardziej plastyczną i giętką). Warstwa ta ma zawsze budowę nadzwyczaj drobną i zwartą oraz możliwie mocno przylega do metalu podstawowego, przyczem powstaje bez straty materiału, a w praktyce nawet bez śladów siarczanu czy siarczku. Stwierdzono, że warstwa taka jest całkowicie pozbawiona napięcia powierzchniowego, mogącego wytworzyć rysy lub pęknięcia metalu podstawowego, specjalnie niebezpieczne dla przedmiotów cienkich i w częściach, podlegających dużym natężeniom.

Zbiornik, zawierający elektrolit może być z ołowiu, lecz powinien być najlepiej z materiału nieprzewodzącego lub z materiału, który zrobiono nieprzewodzącym, a to z tego powodu, że poządane jest, by powierzchnia katody mogła być zmieniana dowolnie i nie była nigdy większa od powierzchni anody.

Dla prądu o napięciu około 100 wolt gęstość waha się od 10 do 35 amp na m² powierzchni anodowej.

Prądy o słabszym amperażu należy stosować do glinu o budowie zwartej, np. do

rur ciągnionych albo arkuszy walcowanych, zaś amperaż wysoki stosuje się do odlewów, których powierzchnia jest mniej zwarta a bardziej porowata, i które są np. walcowane.

Obróbka trwa od 15 do 50 minut, a temperaturę kąpeli można utrzymywać między 15 a 32°C.

Poniżej podano kilka przykładów wykonania sposobu według wynalazku.

Przykład I. W celu wytworzenia warstwy nadzwyczaj twardej i zwartej o maksymalnej odporności na ścieranie i korozję stosuje się elektrolit, złożony z 1 części objętościowej kwasu siarkowego o 66°Bé oraz z 3 części objętościowych wody destylowanej lub miękkiej. Kąpiel tę podczas przepływu prądu, posiadającego wyżej wymienione cechy charakterystyczne, utrzymuje się w temperaturze między 15 i 18,5°C. Czas trwania obróbki może się zmieniać od 20 do 40 minut, zależnie od żądanej grubości warstwy oraz zależnie od rodzaju metalu anodowego.

Przykład II. Jeśli metal anody jest porowaty, a zwłaszcza, jeśli przeznaczony jest następnie do zabarwienia, to zaleca się stosować kąpiel o składzie według przykładu I, zawierającą ponadto siarczan glinowy. Kąpiel tę można przygotować jak następuje: rozpuszcza się 900 g siarczanu glinowego w 13,5 litrach wrzącej wody destylowanej lub miękkiej; gdy roztwór ten ostygnie dodaje się doń 4,5 litra kwasu siarkowego o 66°Bé. Elektrolitem posługuje się jak w przykładzie I. Po obróbce przedmiot lekko się obmywa, następnie zanurza się go w roztworze zasadowym, zawierającym np. amonjak.

Dodatek siarczanu glinowego daje następującą dużą korzyść: wytworzona warstwa tlenkowa bez względu na nieprawidłowy kształt obrabianego przedmiotu jest absolutnie jednorodna, wszystkie bowiem pory powierzchni zatrzymują roztwór siarczanu glinowego, a po włożeniu

do kąpeli zasadowej warstwa wodorotlenku glinowego, wytworzona z siarczynu, uzupełnia warstwę wodorotlenku, powstałą skutkiem obróbki anodowej.

Stwierdzono również, że można znacznie zwiększyć trwałość otrzymanej warstwy, umieszczając obrabiane przedmioty w odpowiedniej komorze o temperaturze zawartej między 60 a 85°C, na przeciąg od 15 do 20 minut. W ten sposób uskutecznia się suszenie, ułatwiające odwadnianie soli zasadowej albo tlenku.

Jeśli otrzymana warstwa, np. na arkuszach lub taśmach, przeznaczona jest do zabarwienia lub innej obróbki i podlega następnie stłaczaniu, wytlaczaniu lub wyciąganiu, to charakter jej powinien być zupełnie różny od charakteru warstwy, otrzymanej według przykładów I i II. W tym przypadku warstwa powinna być bardzo dobrze przewodząca, powinna posiadać bardzo drobną i zwartą budowę oraz przylegać doskonale do metalu podstawowego. W tym celu należy się postarać o wytworzenie jak największej ilości wodorotlenku tak jednak, żeby metal anody nie rozpuszczał się w kąpeli. Sposób przeprowadza się, jak następuje.

Przykład III. 11,2 litra kwasu siarkowego o 66° Bé dodaje się do 4,5 litrów wody destylowanej lub miękkiej. Gdy mieszanina ostygnie, dodaje się do niej 4,5 litra roztworu dwuchromianu potasowego, nasyczonego w temperaturze 18,5°C. Kąpiel tę stosuje się przy użyciu prądu o cechach, wymienionych powyżej. Temperatura kąpeli może się wahać od 21 do 32°C, jeśli pożądane jest otrzymanie powłoki o odcieniu ciemnym, zwłaszcza czarnym przy użyciu nigrozyny, albo od 15 do 18,5°C jeśli idzie o otrzymanie warstwy jasnej oraz o proces szybki. Czas trwania zabiegu wynosi od 10 do 40 minut zależnie od rodzaju obrabianych przedmiotów, od potrzebnej grubości warstwy i jej zabarwienia.

Dodatek dwuchromianu potasu do ką-

peli jest korzystny, ponieważ nadaje warstwie większą miękkość i zwiększa jej chłonność względem barwników. W ciągu procesu mała ilość dwuchromianu ulega przemianie na siarczan, lecz można to skompensować przez odpowiedni dodatek dwuchromianu potasu. Pomimo, że dwuchromian potasu jest najlepszy, jednakże można go zastąpić zwykłym alunem albo siarczanem chromowym, użytym w ilości 2 — 3% w stosunku do całej kąpeli.

W przypadkach powlekania stopów glinowych o zmiennym ciężarze właściwym, a zwłaszcza w przypadku powlekania czystego glinu i przy małych przekrojach poddanego uprzednio wyciąganiu, ciągnięciu w druty albo stłaczaniu przedmiotu można przeprowadzać sposób jak następuje.

Przykład IV. Miesza się 11,2 litra kwasu siarkowego o 66° Bé z 9 litrami wody destylowanej i dodaje do mieszaniny 1,1 kg siarczynu glinowego oraz koloidu, rozpraszalnego w wodzie. Koloidem takim jest naogół koloid organiczny, jak np. żelatyna, a najlepiej węglowodan lub wielosacharyd jak np. dekstryna, tragant, agar albo wodne wyciągi mchu islandzkiego. Dodatek żelatyny uskutecznia się w stosunku 3 g na 4,5 litra roztworu. W przypadku dekstryny dodatek ten wynosi 28,3 g na 4,5 l roztworu.

Kąpiel tę należy stosować w temperaturze 15 do 18,5°C przy użyciu prądu o napięciu 100 wolt i o gęstości 10 do 26 amp na m² powierzchni anodowej dla odlewów, natomiast o gęstości 10 do 20 amp na m² powierzchni anodowej dla przedmiotów z glinu albo stopów glinowych, walcowanych lub ciągnionych. Czas trwania obróbki zmienia się od 15 do 30 minut, zależnie od żądanej grubości warstwy i charakteru metalu.

Wiadomo, że przedmioty, pokryte warstwą tlenku, można barwić barwnikami organicznymi lub odpowiednimi solami metali. Barwnik albo sól metalu, używane do

barwienia, mogą się znajdować w samym elektrolicie albo też przedmiot, powleczone warstwą tlenkową, można obmyć, a potem potraktować barwnikiem albo solą metalu w celu otrzymaniażądanego zabarwienia, bądź to zapomocą prostego zanurzenia, bądź zapomocą obróbki elektrolitycznej. W tym drugim przypadku przedmioty należy wyjąć z elektrolitu, następnie przed wprowadzeniem do roztworu barwnika lub soli metalu należy je lekko obmyć wodą i zanurzyć do wodnego roztworu alkalicznego, np. do roztworu amoniaku.

Dla powlekania pewnych specjalnych typów stopów glinowych można stosować elektrolit, zawierający stosunkowo dużą ilość siarczanu sodowego. Np. stosunek ilości siarczanu sodowego (wyrażony dla soli krystalicznej $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) w roztworze do ilości kwasu siarkowego może wynosić 1 część wagową kwasu siarkowego na 3,2 części wagowe siarczanu.

Poza tem do elektrolitu można dodać środka utleniającego, np. nadsiarczanu sodowego albo potasowego albo nadboranu sodowego lub potasowego, najlepiej w ilości, mniej więcej równej 1% kąpieli.

Przykład V. Rozpuszcza się siarczan sodu w wodzie i dodaje kwasu siarkowego tak, żeby otrzymać roztwór, w którym łączna zawartość siarczanu i kwasu waha się od 25 do 55%. Stosunek między ilością kwasu siarkowego a siarczanu sodowego (obliczonego jako sól krystaliczna) wynosi 1 : 3,2. Przedmioty, przeznaczone do powleczenia zanurza się w tym elektrolicie i poddaje, jako anodę działaniu prądu o napięciu 100 wolt i gęstości, wahającej się od 10 do 35 amp na m^2 obrabianej powierzchni.

W ten sposób można otrzymać warstwy twarde lub miękkie. Elektrolit mniej stężony daje warstwy twarde, natomiast bardziej stężony wytwarza warstwy miękkie.

Poza tem, aby otrzymać warstwy mięk-

kie można do powyższego elektrolitu dodać niewielką ilość koloidu organicznego rozpraszalnego w wodzie, np. dekstryny, tragantu, gumy akacjowej wazelkich gatunków, a zwłaszcza gumy ghatti. W tym celu można przygotować wodny 1%-owy roztwór jednego z tych koloidów i dodawać do kąpieli w ilości 25 części objętościowych zawiesziny na 75 części objętościowych elektrolitu.

Miękkość i ciągliwość otrzymanej warstwy według wynalazku są takie, że zapewniają doskonałą izolację elektryczną, trwałą i całkowicie odporną przy użyciu przedmiotu (np. drutu) bez konieczności uciekania się w tym celu do obróbki specjalnej albo do maszyn, różnych od maszyn znanych i stosowanych w technice obecnej.

Znane i opisane są już sposoby, zapomocą których dzięki obróbce mechanicznej, uskuteczniejszanej podczas przeprowadzania drutu z glinu albo stopu glinowego przez kąpiel elektrolityczną nadaje się tym drutom izolację trwałą i odporną.

Różnica między sposobem niniejszym a sposobami znanymi dotychczas oraz wyższość, jaką sposób niniejszy wykazuje w porównaniu ze znanymi, wynika zwłaszcza stąd, że przy zastosowaniu sposobu według wynalazku obróbka mechaniczna jest zupełnie zbędna, i że do jego wykonania na skalę przemysłową stosuje się maszyny, używane oddawna w rozmaitych gałęziach przemysłu do obróbki ciągłej drutów, tkanin, cienkich blach i t. d.

Przedmioty, pokryte warstwą tlenku albo wodorotlenku, wytworzoną przez elektrolizę można obrabiać następnie roztworem soli chromowej w celu zwiększenia w nich ilości zaprawy.

Np. przedmiot z glinu albo stopu glinowego, powleczone warstwą tlenku lub wodorotlenku, można zanurzyć w kąpieli alunu chromowego o stężeniu 1%-owym. Następnie przedmiot obmywa się złąką wodą, żeby usunąć tylko część soli chromo-

wej, a potem zanurza się w amoniaku i obmywa. Wreszcie przedmiot można zabarwić przez zanurzenie w roztworze odpowiedniego barwnika albo zapomocą obróbki anodowej w roztworze mogącym zawierać sole, zwiększające przewodnictwo elektrolitu.

Przedmioty z glinu lub stopu glinowego, pokryte tlenkiem, można również obrabiać elektrolitycznie roztworem wanadanu (np. 1%-wym roztworem wanadanu amonowego), a następnie np. roztworem tanniny.

Aby otrzymać głębokie odcienie czarne, można przedmioty, raz powleczone przylegającą powłoką tlenkową, potraktować chlorowodorkiem aniliny a następnie roztworem dwuchromianu.

Wreszcie aby zapewnić otrzymanie trwałego zabarwienia czarnego warstwy tlenkowej, barwionej nigrozyną lub innym barwnikiem, można po barwieniu obmyć obrabiany przedmiot wodą, a następnie zanurzyć w 1%-wym roztworze trójnitrifenolu.

W ten sposób zabarwienie się polepsza i utrwala.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób powlekania przedmiotów z glinu albo stopu glinowego warstwą ochronną tlenku glinowego uwodnionego lub niewodnionego albo zasadowej soli glinowej, zapomocą obróbki elektrolitycznej, przy której przedmioty te służą jako anody, znamieny tem, że stosuje się prąd o napięciu 80 wolt i wyżej oraz o gęstości około 10 do 35 amp na m² obrabianej powierzchni.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się prąd o napięciu około 100 wolt.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że elektrolit zawiera kwas siarkowy.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamieny tem, że elektrolit wytworzony jest z 1 części objętościowej kwasu siarkowego o 66°Bé oraz z 3 części objętościowych wody.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że podczas obróbki utrzymuje się temperaturę elektrolitu między 15,5 a 18,3°C.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że czas trwania obróbki wynosi od 20 do 40 minut.

7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że elektrolit zawiera sól glinu.

8. Sposób według zastrz. 1 i 7, znamieny tem, że solą glinu jest siarczan glinowy.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tem, że po obróbce przedmiot zlekka obmywa się wodą, następnie zanurza do kąpieli, zawierającej alkalia.

10. Sposób według zastrz. 1, 3, 7 i 8, znamieny tem, że elektrolit jest wytworzony z mieszaniny 13,5 litra roztworu wodnego, zawierającego 900 g siarczanu glinowego i z 4,5 litra kwasu siarkowego o 66°Bé.

11. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamieny tem, że elektrolit jest wytworzony z 2,5 objętości kwasu siarkowego o 66°Bé, z 1 objętości wody i z 1 objętości nasyczonego w 18,5° roztworu dwuchromianu potasowego.

12. Sposób według zastrz. 1, 3 i 11, znamieny tem, że podczas obróbki utrzymuje się temperaturę elektrolitu między 21 a 32°C.

13. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że elektrolit zawiera stosunkowo dużą ilość siarczanu sodowego.

14. Sposób według zastrz. 1, 3 i 13, znamieny tem, że stosunek wagowy między ilością kwasu siarkowego i siarczanu sodowego, wyrażonego jako sól krystaliczna, w elektrolicie wynosi 1 : 3,2.

15. Sposób według zastrz. 1, znamieny

ny tem, że elektrolit zawiera co najmniej jeden koloid organiczny, rozpraszalny w wodzie.

16. Sposób według zastrz. 1 i 15, znamienny tem, że do 75 części objętościowych elektrolitu dodaje się 25 części objętościowych 1%-wej zawiesiny koloidu.

17. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że elektrolit zawiera sól chromu.

18. Sposób według zastrz. 1 i 17, znamienny tem, że solą chromu jest ałun chromowy.

19. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że po obróbce przedmiot zanurza się w roztworze wanadanu, a następnie w roztworze taniny.

20. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że po obróbce przedmiot zanurza

się w roztworze chlorowodorku aniliny, a następnie w roztworze dwuchromianu.

21. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że po obróbce i przemyciu wodą przedmiot zanurza się w 1%-owym roztworze trójnitrofenolu.

22. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że po obróbce przedmiot suszy się w ciągu od 15 do 20 minut w powietrzu, ogrzaniem od 60 do 85°C.

23. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przedmioty poddaje się obróbce elektrolitycznej w maszynach, stosowanych obecnie do obróbki ciągłej.

Ernest Windsor-Bowen.
Charles Hugh Roberts Gower.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.