

20 stycznia 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



6230, 17/00²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 4442.

Nicolaus Meurer
(Berlin, Niemcy).

Kl. 48 b 10.

48 b, 17/00

Sposób zgęszczania struktury warstw metalowych, powstałych przez rozpylanie płynnego metalu lub osadzanie jego lotnej pary.

Zgłoszono 26 lutego 1923 r.

Udzielono 16 marca 1926 r.

Jeżeli powłoki lub inne warstwy metalowe, wytworzone rozpylaniem płynnego lub tylko ogrzanego metalu, nie poddaje się zgęszczeniu zapomocą obróbki mechanicznej lub termicznej, to w warstwach powstają mikroskopijne pory, które pod wielu względami wpływają niekorzystnie na właściwości wymagane od takich powłok.

Według wynalazku niniejszego przemienia się strukturę takich warstw powstałych przez rozpylanie, natryskiwanie lub skraplanie w parach metalu w ten sposób, że działa się na nie w czasie ich powstawania lub potem środkami wypełniającymi o takiej właściwości, że, po wypełnianiu porów warstwy metalowej, są one odporne wogóle na większość chemicznych

oddziaływań, a w szczególności na działanie takich kwasów, ługów, par i podobnych związków, których wpływowi dana warstwa ma właśnie ulegać. Mogą to być np. materiały mączkowe jak cement, gips, wapno lub inne, które tworzą z wodą rzadkie mieszaniny lub roztwory, a po wyparowaniu, związaniu lub odciągnięciu wody — pozostają w porach metalu w stanie stwardnionym, przyczem pory te w zupełności wypełniają i zalepiają. Mogą to być także lakiery, tłuszcze, masy bitumiczne, chemikalia i podobne materiały, które podobnie jak poprzednie po upływie pewnego czasu lub pod działaniem ogrzania, przechodzą ze stanu płynnego lub papkowatego w stan stały i twardy, albo też tworzą z metalem, którego pory wypełniają, nieroz-

001/81-200.53
Rozpuszczalne sole lub także csady, które działają znowu wypełniając, lepiąc i uszczelniając.

To ostatnie wytwarzanie soli i osadu może się też skutecznie przez kolejne przenikanie większej ilości różnych ciał, wchodzących ze sobą w pewne określone chemiczne działania. Da się to wykonać w ten sposób np., że pierwszy chemiczny roztwór wnika w pory warstwy metalowej, która go wchłania i przytrzymuje, poczem drugi roztwór np. wstrzyknięty w warstwę metalową lub wcisnięty w pory siłą przez zastosowanie ciśnienia i niskiej temperatury, tworzy osad ze znajdującym się tam roztworem pierwszym.

Jako przykład można tu wymienić przemianę siarczku baru na chlorek baru i dowolny siarczek. Używając tych metod dąży się do uzyskania osadów niekryształicznych, lecz o ile możliwości bezpostaciowych i utrzymać je w postaci koloidalnej. Wytwarzanie takich osadów jest zresztą zbyt znane, aby je trzeba było objaśniać.

Możliwy jest też taki sposób, że wytwarza się te nierozpuszczalne osady nie tylko już naprzód na obrabianym przedmiocie (materiał podstawowy) lub w nałożonych warstwach metalu, lecz wytworzenie tego osadu pozostawia się działaniu tych materiałów, których wpływom przedmioty obrabiane podlegają później. Można to skutecznie w ten sposób, że warstwy te nasycy się ciałami, które tworzą później, ewentualnie, w czasie używania przedmiotów, z działającymi na nie materiałami, nierozpuszczalnymi lub trudno rozpuszczalnymi osadami, albo też powodują np. stwardnienie lub podobne działanie.

Można wreszcie stosować środki, pod działaniem których nierozpuszczalny osad lub materiał, mający mieć szczególnie wielką odporność, powstaje pod wpływem ciał nagryzających na warstwie metalowej, wytworzonej przez natryskiwanie, przyczem proces ten powstawania może się ewentu-

alnie odbywać w kilku fazach. Jeżeli np. warstwy glinowe podda się rozkładowemu działaniu alkaliów, to naprzód powstają gliniany, które mogą być przemienione, szczególnie w obecności soli amonowych i przy ogrzaniu, w wodorotlenki, i wreszcie przez silniejsze i dłuższe ogrzanie przechodzą w bezwodny tlenek glinu, który posiada bardzo wielką ogniotrwałość i odporność na wpływy chemiczne wszelkiego rodzaju.

Wprowadzanie w pory warstw metalowych ciał, wypełniających lub zawierających albo wytwarzających je, płynnych względnie papkowatych mieszanin lub roztworów można skutecznie przez wtryskiwanie, wcieranie, zanurzanie lub pokrywanie zapomocą pędzli przedmiotów obrabianych w czasie wytwarzania metalowej warstwy natryskowej lub też potem; korzystne jest także ogrzewanie obrabianych przedmiotów przed wniknięciem ciał wypełniających, gdyż wtedy pory się powiększają, a zawarte w nich powietrze częściowo uchodzi. Jeżeli środek wypełniający wcisnie się w ogrzane warstwy, a przedmiot obrabiany szybko ochłodzimy, to pory w tejże chwili wciągną środek wypełniający. Zabieg ten powtarza się kilkakrotnie i zaleca się stosować go nie po zupełnem wykończeniu ostatecznej grubości natryskiwanej warstwy metalowej, lecz w międzyczasie, to znaczy jeszcze przed uzyskaniem ostatecznej grubości warstwy metalicznej. Gdyby zabieg był stosowany tylko powierzchownie, to pory, leżące głębiej w warstwie metalicznej, byłyby tak wypełnione powietrzem, że jego rozrzedzenie i następujące potem wysysanie środka wypełniającego wskutek oziębienia odbywałoby się tylko na powierzchni lub na małej głębokości. Jeżeli jednak przedmiot obrabiany poddaje się działaniu tych płynów zgęszczających w czasie powstawania natryskiwanej warstwy metalowej, to ogrzewanie powietrza w porach skutecznia się

już pod działaniem płomienia metalizatora, i gdy to rozrzedzone powietrze oziębia się wskutek zetknięcia z chłodnym środkiem wypełniającym, to wciąga ten ostatni do wnętrza porów.

W wielkim wyborze nierozpuszczalnych ciał, jakie chemja ogólna daje do dyspozycji, trzeba znaleźć najodpowiedniejsze to znaczy możliwie takie osady, które nie zawierają wody krystalicznej, przede wszystkim jednak takie, które są niewrażliwe na działanie kwasów i ługów, lub inne ciała, mogące w danym razie działać na powierzchnię gotowych wyrobów. W wielu wypadkach jest wskazaniem zastosowanie roztworów obojętnych zamiast kwasowych, w innych wypadkach zaś konieczne jest użycie roztworów alkalicznych, zamiast kwaśnych lub obojętnych, aby zapobiec rdzawieniu lub nagryzaniu w czasie wytwarzania nierozpuszczalnego wypełnienia lub później.

W tych wypadkach, gdy zwiększa się chemiczną i fizyczną odporność wytworzonej warstwy przez bezpośrednie działanie jakiegoś ciała na osadzany metal, to chemiczny proces daje dość silne oddziaływanie odczynnika, i to na życzenie aż do zupełnego zastąpienia warstwy metalowej nowo utworzonym ciałem, lub tylko aż do wypełnienia porów powstałych w warstwie osadzonej przez natrysk metalu.

Zamiast wypełniać pory w warstwach metalowych powstałych przez rozpylanie lub natryskiwanie lotnych par metali, za pomocą ciał niemetalicznych, można je także wypełnić takimi masami metalicznymi, które nie powstają drogą natryskiwania.

Znany jest sposób wyrobu powłok metalowych, które powstają bez użycia zewnętrznego źródła prądu, bez topienia lub stapiania, lecz tylko przez zetknięcie. Metody te uzyskały w praktyce tylko bardzo ograniczone zastosowanie, bo dają powłoki bardzo cienkie i mechanicznie nie dość

odporne. Jednakże przez skombinowanie tych metod z natryskowym sposobem wyrobu warstw ochronnych, można znacznie zgęścić i poprawić strukturę warstw natryskowych, wytwarzając w ich porach metalowe osady metodą styku. Można to w ten sposób wykonać, że naprzód stosuje się jedną metodę potem drugą, albo kilkakrotnie obie metody po sobie lub równocześnie, albo też naprzemian.

Według metody stykowej można wszystkie metale o wyższym, elektrolitycznym natężeniu rozpuszczania jak np. cynk, cyna, żelazo i podobne metale spowodować do wydzielania się z roztworów innych metali, które mają, jak np. miedź, ołów, srebro, słabsze elektrolityczne natężenie rozpuszczania. Jeżeli się to odbywa w roztworach określonego składu i o stosownym stężeniu, to wydzielanie to uskutecznia się często na zanurzoną np. metalu w postaci zwieszłej i mocno trzymającej się warstwę.

Jak wiadomo przebieg ten odbywa się także wtedy, gdy metal o mniejszym elektrolitycznym natężeniu rozpuszczania będzie nałożony na metal o wyższym natężeniu rozpuszczania w postaci stosownie złożonej pasty, papki lub smarowidła, przy czem koncentracja jonowa w paście, papce lub smarowidle jest decydująca dla zdolności wydzielania się metalu. Jak wiadomo w niektórych metalach, słabo dodatnich elektrycznie, nie odbywa się to wydzielanie metalu przez samo umieszczenie w roztworze lub przez zetknięcie z odpowiednio złożoną pastą, papką lub smarowidłem, względnie cieczą do smarowania. Można je jednak jak wiadomo wywołać, jeżeli zetknie się metal z metalem bardziej dodatnim elektrycznie, jak np. cynk, glin, żelazo i podobne metale, przy czem różnice potencjałów zmieniają się, a odpowiedni prąd elektryczny umożliwia wydzielanie się metalu w postaci powłoki metalowej na niżej dodatnim metalu. Jak wiadomo np.

cynk powleka się miedzią bezpośrednio w roztworze miedziowego azotanu potasowego, a żelazo dopiero wtedy, gdy się je zetknie z cynkiem; mosiądz nie powleka się bezpośrednio w roztworze siarczynu miedzi, lecz wtedy gdy się styka z cynkiem lub żelazem. Na tem wspomnianem sumowaniu się różnic potencjałów opierają się właściwe sposoby wyrobu powłok przez styk w ściślejszem znaczeniu, w odróżnieniu od tych, zwanych niekiedy fałszywie powlekaniem metalami metodą stykową, zapomocą których powłoka metalowa powstaje przez zanurzenie, wcieranie, smarowanie lub natryskiwanie jednego tylko rodzaju metalu bez zastosowania specjalnego środka stykowego, przyczem w każdym razie działają czynniki fizykalno-chemiczne lub elektryczne bez zastosowania zewnętrznego źródła prądu, tak samo jak we właściwej metodzie stykowej.

Wreszcie znany jest jeszcze sposób wytwarzania powłok metalowych, tak, że osadzanie metalu na innym metalu, względnie tworzenie stopu tych metali, odbywa się także bezpośrednio przez styk lub zetknięcie, bez stosowania elektrolitu i bez potrzeby przeprowadzania metalu powlekającego w stan płynny lub parowy, lecz przez rtęciowanie to znaczy tworzenie związków rtęciowych.

Znana jest duża liczba poszczególnych przepisów wyrobu powłok metalowych wszystkich wymienionych rodzajów, według których nie stosuje się ani zewnętrznego źródła prądu ani topienia lub stapiania metalu powlekającego i które to sposoby, zależnie od rodzajów czynności, zanurzania, nacierania, smarowania lub natryskiwania z zastosowaniem środka stykowego lub bez niego, nazywa się zwykle metodą zanurzania, nacierania, smarowania lub metodą stykową. Każda z tych metod wchodzi w zakres wynalazku, w tym kierunku, że każda kombinacja sposobu natryskiwania metalu zapomocą wspomnianych metod może

służyć do zgęszczania struktury materiału uzyskanego w sposób natryskowy przy pomocy innej metody.

Jeżeli warstwę natryskową metalu np. cynku zanurzy się w takim roztworze soli metalicznych, np. w siarczanie miedzi, który jest zdolny do wydzielania metalu, np. miedzi, według metody stykowej, to luźniejsza struktura warstw powstałych przez natryskiwanie, ich pory i rysy umożliwiają znacznie obfitsze wydzielanie się osadów metalowych w porównaniu z powierzchniami gładkimi, przyczem osady te wnikają nie tylko w powierzchnię warstw natryskanych, lecz dochodzą włąb aż do zetknięcia się z powierzchnią powlekane go przedmiotu, wypełniają szczeliny i działają tem samem podobnie jak kleiwo. Takiem zastosowaniem obu sposobów metalizowania użykuje się nie tylko nałożenie lub zesumowanie poszczególnych wykonanych warstw metalowych, lecz ich zrośnięcie się, powiększenie gęstości i wytrzymałości przy najkorzystniejszym wyzyskaniu struktury, wynikającej ze sposobu wyrobu i właściwości obu poszczególnych sposobów metalizowania. Przedewszystkiem jednak zmniejsza się, a nawet zupełnie zanika przepuszczalność tych, jakby spojonych ze sobą, warstw.

Zarzuty, że grubość warstwy powłoki metalowej, uzyskanej metodą stykową, jest zbyt mała nie mają tu znaczenia, a nawet w zestawieniu tej ostatniej metody ze sposobem natryskowym, cienkość warstwy ma tę zaletę, że zachowuje się ogólny kształt zewnętrznej powierzchni, np. utrzymuje się chropowatość powierzchni powlekanych przedmiotów lub nałożonego metalu. Gdyby mianowicie osady wytworzone metodą stykową nie wchodziły w pory, lecz układały się z zewnątrz i wygładzały chropowatą powierzchnię, to następne warstwy nałożone metodą natryskową nie trzymałyby się mocno, bo dla tej metody szorstki podkład jest warunkiem zasadniczym. Ponieważ jednak metalizacja metodą styko-

wą jest dość cienka, aby nie wpływała niekorzystnie na kształt wyrobów, więc można stosować zestawienie według wynalazku niniejszego w dowolnem następstwie i z najróżniejszymi metalami, albo naprzemian z temi samymi metalami na tym samym wyrobie, przez co wzmagą się jeszcze korzystne działania jakie się uzyskuje przez zestawienie obu metod.

Wreszcie zestawienie obu metod ma jeszcze jedno zastosowanie, a mianowicie wygodne wytwarzanie warstw metalowych lub podkładów pośrednich do wyrobu stołów i zwiększania przyczepności. Doświadczenie mianowicie uczy, że np. niektóre metale natryskiwane na pewne metale podkładowe, np. cyna na żeliwie, przyczepiają się niepewnie lub tylko z trudnością użyć można ich lepszą przyczepność, zastosowanie zaś wymienionego zestawienia metod daje prosty sposób nakładania podkładów pośrednich, bo większość sposobów można stosować bez większych kosztów i bez znacniejszego zapotrzebowania energii.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zgęszczania struktury warstw metalowych, powstałych przez rozpylanie płynnego metalu lub przez osadzanie lotnych par metali, znamienny tem, że pory sięgające w głąb warstw, wytworzonych za pomocą rozpylonego, lotnego lub natryskiwanego metalu, wypełnia się takimi ciałami, które są wogóle odporne na większość wpływów chemicznych, albo przynajmniej opierają się tym wpływom, które później mogą działać na te warstwy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w czasie lub po ukończeniu procesu natryskiwania metalu poddaje się pory działaniu wypełniających je środków płynnych lub papkowatych, zawierających ciała wypełniające pory, przyczem wtłacza się te środki do porów zapomocą natryski-

wania, wcierania, wciskania, zanurzania lub pokrywania pędzlami.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że nierozpuszczalna warstwa wytwarza się dopiero w porach, rysach i na powierzchni nałożonych warstw, w ten sposób, że ciała, działające na siebie chemicznie, zmusza się do kolejnego lub kilkakrotnego naprzemian po sobie wytwarzania osadów w porach, rysach i na powierzchni wymienionych powłok, np. zapomocą nasycania warstw metalowych chlorkiem baru i działania nań potem siarczkiem lub jakimś roztworem zawierającym jony kwasu siarkowego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że natryskiwane warstwy metalowe biorą same udział w wytwarzaniu nierozpuszczalnego wypełnienia lub utworzenia bez pozostałości nierozpuszczalnych produktów przemiany, w taki sposób, że pod działaniem ciał rozpuszczających metal, powstają z metalu początkowo takie roztwory soli, które przez wyparowanie, odciągnięcie wody, dalszą obróbkę lub z innymi dodanymi chemikaljami bezpośrednio lub przez wyparowanie i dalszą obróbkę, ewentualnie przez ogrzanie lub dodanie dalszych chemikalij, tworzą nierozpuszczalne ciała, jak to np. natryskiwane warstwy ołowiu, które przy pomocy mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego tworzą nierozpuszczalny siarczek ołowiu wydzielający się w porach, rysach i na warstwach metalowych, lub jak np. natryskiwany glin, który pod działaniem silnych alkaliów przemienia się na gliniany, dające się przemienić na tlenki glinowe, szczególnie przy zastosowaniu soli amonowych — przez odciągnięcie wody i ogrzanie.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że podczas, po, lub przed wytworzeniem nierozpuszczalnego środka wypełniającego stosuje się dodatki chemikaljów, które zapobiegają np. rdzawieniu

żelaza w czasie i po ukończeniu procesu wypełniania, tak np. w czasie procesu dodaje się alkalje, które zapobiegają rdzawieniu chronionego żelaza w czasie czynności wypełniania.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że środki wypełniające chroni się po osuszeniu od wpływów mechanicznych zapomocą nowo nałożonych warstw metalowych lub pokrywających.

7. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że ostateczne ukształtowanie nowych warstw ochraniających na warstwie metalowej pozostawia się czynności ogrzewania, które uskutecznia się bezpośrednio albo też po wykończeniu całkowitej powłoki wraz z warstwą metalową, utworzoną w myśl zastrz. 6, albo wreszcie dopiero wtedy, gdy przedmiot ma być używany.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że powtarza się w dowolnym porządku czynności natryskiwania metalu

i jego obróbki następnej np. przez ogrzewanie lub odciąganie wody, albo przez traktowanie dalszemi czynnikami.

9. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że warstwy, powstałe przez rozpylanie, natryskiwanie płynnych lub osadzanie lotnych metali, nakłada się raz lub więcej razy i to w dowolnem następstwie lub równocześnie zestawia się z takimi osadami metalowemi, które powstają przez zanurzanie, wcieranie, smarowanie, nakładanie pędzlem lub natryskiwanie wspomnianych warstw lub powlekanego przedmiotu zapomocą płynnych lub papkowatych rozczyńców albo ciał, zawierających metale lub złożonych z metali, bez zastosowania zewnętrznego źródła prądu.

Nicolaus Meurer.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.