

# URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30388

Kl. 48 d 102

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

## Sposób wytwarzania powłok ochronnych o zabarwieniu ciemnym do czarnego na przedmiotach z magnezu i jego stopów

Zgłoszono 31 stycznia 1939

Udzielono 4 lutego 1942

Pierwszeństwo: 2 lutego 1938 (Niemcy)

Proponowano już, aby w celu wytworzenia powłok ochronnych na metalach lekkich, takich jak aluminium, magnez i ich stopy, zanurzać podlegające obróbce wytwory do roztworów o odczynie zasadowym, zawierających jako czynny składnik takie sole, jakich rodnik kwasowy wywodzi się z metali, posiadających właściwość występowania w kilku stopniach utlenienia. Takimi solami są między innymi wanadiany, molibdeniany, wolframiany, uraniany i niobiany potasowców. Powstawaniu tych przeważnie zabarwionych warstw ochronnych sprzyja ewentualnie zastosowanie napięcia, przy czym przedmiot podlegający obróbce włącza się jako anodę.

Stwierdzono według wynalazku, że ja-

kość warstw ochronnych, wytwarzanych zasadniczo w ten sposób na magnezie lub jego stopach, można znacznie polepszyć, jeżeli zamiast roztworów powyżej wymienionych soli o odczynie mniej lub bardziej zasadowym zastosuje się także roztwory o odczynie obojętnym lub słabo kwaśnym, to znaczy roztwory, których wartość  $p_H$  waha się pomiędzy 4 i 7. Zamiast wspomnianych soli potasowcowych (włącznie z amonowymi) lub obok nich mogą roztwory według wynalazku zawierać również odpowiednie tantalany. Stopniowe kłaczkowanie się pewnych składników, występujące w kwaśnych roztworach soli, okazało się nieszkodliwe dla powstawania warstwy ochronnej.

Temperaturę kąpeli można utrzymywać

między 20° i temperaturą wrzenia danego roztworu, przy czym najbardziej celowymi okazały się temperatury pomiędzy 40 i 60° C. Czas trwania traktowania wynosi na ogół 5 — 30 minut, zależnie od grubości powłoki ochronnej, która ma być wydzielona, o zabarwieniu ciemnym aż do czarnego; powłoki te składają się prawdopodobnie z niższych tlenków wymienionych metali.

Jakość warstwy ochronnej można w pewnym stopniu zmieniać przez zmianę wartości  $p_H$  roztworu w podanych granicach, przy czym okazało się, że w zależności od składu stopu podlegającego obróbce istnieje wartość  $p_H$  roztworu, przy której jakość warstw ochronnych jest najlepsza; tę wartość  $p_H$  można za każdym razem uprzednio ustalić bez trudności za pomocą prób.

Niższe tlenki metali, wydzielone na powierzchni stopów magnezu na skutek procesów redukcji, przylegają bardzo mocno, tak że nawet przy gięciu blach pod kątem 180° nie odpryskują i nie pękają. Następnie mają one wygląd gładkich, dają się dobrze polerować i nadają się ewentualnie jako podłoże pod lakiery. W końcu zapewniają one znajdującemu się pod nimi metalowi dostateczną ochronę przed nadżeraniem, przy czym ochrona ta jest co najmniej równa, a częściowo nawet większa od tej, jaką uzyskuje się za pomocą znanych kąpeli wytrawiających (np. składających się z dwuchromianu i kwasu azotowego).

Gęstość, a tym samym wynikające z niej działanie ochraniające od nadżerania warstw o zabarwieniu ciemnym do czarnego można jeszcze bardziej powiększyć za pomocą znanych sposobów dodatkowego zgęszczania, np. przez nasycanie olejem lnianym lub podobnym.

Według wynalazku można zwiększać trwałość warstw, otrzymanych według sposobu opisanego, przez poddawanie przed-

miotów pokrytych powłoką zabarwioną dodatkowemu traktowaniu zgęszczającemu za pomocą takich roztworów organicznych, które posiadają właściwość wytrącania w znany sposób metali z roztworów w postaci związków nierozpuszczalnych; dla przykładu można tu wymienić kwas garbnikowy (taninę), 8-oksychinolinę, kwas antranilowy, kupferron i podobne.

Wydzielanie się warstw według wynalazku można polepszyć ewentualnie za pomocą znanych sposobów elektrolitycznych, na przykład przez przyłożenie napięcia zewnętrznego, przy czym katodę stanowi przedmiot, a anodę np. elektroda grafitowa. Według patentu niemieckiego Nr 671 978 można również polepszyć wydzielanie się warstw w ten sposób, że przedmiot, umieszczony w kąpeli naprzeciw elektrody przeciwnej ze szlachetniejszego tworzywa, zwiera się krótko z tą elektrodą zewnątrz kąpeli.

Przykład I. Blachę wykonaną ze stopu magnezu (6% Al, 1% Zn, 0,5% Mn, reszta Mg) poddaje się krótkotrwałemu oczyszczeniu w ogrzanym do wrzenia 30%-owym ługu potasowym i po spłukaniu wodą zanurza się na okres 30 minut do ogrzanego do temperatury 80° C 3%-owego roztworu wanadianu amonu, którego wartość  $p_H$  nastawiono uprzednio na 5 przez dodanie odpowiedniej ilości kwasu azotowego. Po upływie tego czasu na powierzchni blachy wydzieliła się gęsta czarna warstwa dobrze przylegająca i o dużej wytrzymałości mechanicznej. Jej działanie zabezpieczające od nadżerania jest tak znaczne, że po 7-dniowym traktowaniu 1%-owym roztworem soli kuchennej powierzchnia metalu, chroniona powłoką, nie wykazała żadnego nagryzienia.

Przykład II. Przedmiot wykonany ze stopu, składającego się z 98% magnezu i 2% manganu, umieszcza się w temperaturze pokojowej w elektrolicie, składającym się z 5%-owego roztworu wolframianu

amonu o wartości  $p_H$  równej 6, naprzeciw elektrody grafitowej, łącząc tę elektrodę z obrabianym przedmiotem zewnątrz kąpieli za pomocą przewodnika. Po ustaleniu różnicy potencjałów = 2 woltom na powierzchni metalowego przedmiotu wydziela się po upływie 2 minut gęsta czarna warstwa ochronna. Następnie przedmiot traktuje się dodatkowo jeszcze w ciągu 5 minut znanym roztworem wytrawiającym, składającym się z 15% dwuchromianu sodu, 10% kwasu azotowego i wody (reszta). Powstała powłoka wyróżnia się dobrymi właściwościami ochronnymi i doskonale przywiera do metalu.

Przykład III. Odlew ze stopu magnezowego (9% Al, 1% Zn, reszta magnez) włącza się w temperaturze pokojowej jako katodę w 6%-owym wodnym roztworze molibdenianu potasu (wartość  $p_H$  około 6) naprzeciw grafitowej płyty stanowiącej anodę, po czym przez kąpiel przepuszcza się prąd o napięciu 4 woltów. Po upływie 3 minut z kąpieli usuwa się stop, na którym utworzyła się niebieskoczarna warstwa ochronna, i po krótkotrwałym spłukaniu traktuje się dodatkowo w ciągu 10. minut 5%-owym roztworem kwasu garbnikowego o temperaturze około 80%. Otrzymana warstwa ochronna przywiera bardzo mocno do podkładu metalowego.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania powłok ochronnych o zabarwieniu ciemnym do czarnego

na przedmiotach z magnezu i jego stopów przez zanurzanie do wodnych roztworów soli potasowcowych (włącznie z amonowymi) takich kwasów, jakie zawierają w reszcie kwasowej metale grupy wanadu, molibdenu, wolframu, niobu, tantalu, uranu, znamienny tym, że nadaje się roztworom wartość  $p_H$  pomiędzy 4 i 7.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że warstwy wytworzone na podkładzie metalowym traktuje się dodatkowo roztworami związków organicznych, posiadających właściwość wytrącania metali z roztworów soli metali, a więc takich związków, jak kwas garbnikowy, 8-oksynicholina, kwas antranilowy, kupferron i podobne.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wydzielanie warstw na powierzchniach metalowych polepsza się przez zastosowanie napięcia, przy czym przedmiot stanowiący katodę włącza się naprzeciw anody, wykonanej ze szlachetniejszego tworzywa, np. grafitu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przedmiot zwiera się krótko poza obrębem kąpieli z przeciwną elektrodą ze szlachetniejszego tworzywa, umieszczoną również w roztworze.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft  
Zastępca: inż. J. Wyganowski  
rzecznik patentowy