United States Patent 0ffice 2.904.413
Patented Sept. 15, 1959

PROCESS OF BRIGHT DIPPING ZINC BASE ALLOYS

Kenneth Raymond Hampel, Grandville, Mich., assignor to Jervis Corporation, Grandville, Mich., a corporation of Michigan No Drawing. Application June 23, 1954 Serial No. 438,879 6 Claims. (Cl. 41-42)

Niniejszy wynalazek dotyczy procesu usuwania zadziorów i polerowania na połysk lub chemicznego polerowania stopów cynku, zawierających ponad 85% wagowych cynku, zwłaszcza odlewów ciśnieniowych na bazie cynku. Jest to proces przeznaczony szczególnie do chemicznie jasnego zanurzania stopów, w których głównym składnikiem jest cynk. Po poddaniu stopów cynku działaniu kwaśnego roztworu wodnego uzyskuje się błyszczące wykończenie, którego podstawowymi czynnymi składnikami „polerującymi" są kwas fluorowodorowy (HF), chromowy ($H3CrO_4$) i azotowy (HNO_3).

Wynalazek działa szczególnie dobrze na odlewach na bazie cynku, takich jak wykonane ze stopu znanego w handlu jako „Zamak", jak opisano w Condensed Chemical Dictionary, wydanie trzecie (1942), strona 681, gdzie są one opisane jako stopy # 2, # 3 i 5. Skład chemiczny tych stopów jest następujący:

	"Zamak" #2	"Zamak" #3	"Zamak" #5
Copper	2.5–3.5	0.10 Max	0.75–1.25.
Aluminum	3.5–4.5	3.5–4.3	3.5–4.3.
Magnesium	0.02–0.10	0.03–0.08	.03–0.08.
Iron (Max.)	0.10	0.10	0.10.
Lead (Max.)	.007	.007	.007.
Cadmium (Max.)	0.005	.005	.005.
Tin (Max.)	.005	.005	.005.
Zinc	Remainder	Remainder	Remainder.

Wynalazek w żaden sposób nie ogranicza się do tych trzech stopów, ale obejmuje wszystkie stopy, w których głównym składnikiem metalu jest cynk. Jednak prawdopodobnie tak się stanie i będzie miało największe zastosowanie w rozjaśnianiu stopu Znalu nr 3, ponieważ stop ten jest najczęściej używany w Stanach Zjednoczonych.
Przed powstaniem niniejszego wynalazku nie było bezpośrednich metod chemicznego wybielania odlewów na bazie cynku. Stosuje się metody, dzięki którym odlewy na bazie cynku można zanurzać w kwaśnym roztworze chromianu, który tworzy brązową powłokę chromianową na przedmiotach, która jednak musi zostać usunięta przez zasadniczo nałożony roztwór alkaliczny przed wybłyszczeniem odlewu.
W niektórych przypadkach odlewy są ocynkowane, a następnie wybłyszczane. Istnieje wiele rozwiązań stosowanych do jasnego zanurzania czystego cynku; tj. elektroosadzanie cynkowe. Oczywiście, zwykłą metodą polerowania stopów cynku na wysoki połysk jest polerowanie lub bębnowanie ich odpowiednimi materiałami ściernymi. Szlifowanie lub polerowanie jest drogie i nie zawsze daje się dostosować do artykułów o skomplikowanych kształtach lub głębokich wnękach.

W niniejszym wynalazku ważny jest stosunek kwasu chromowego i kwasu fluorowodorowego. Jeśli kwas fluorowodorowy nie jest dostatecznie duży w stosunku do kwasu azotowego, powstają brązowe lub wytrawione powierzchnie. Jeśli stężenie kwasu fluorowodorowego jest zbyt wysokie, może powstać zielono-szara błona, wraz z silnym działaniem trawiącym. Generalnie prawdą jest, że stosunek wagowy kwasu azotowego (HNO_3) do kwasu fluorowodorowego (HF) powinien wynosić około 2: 1.

Głównym celem mojego wynalazku jest dostarczenie kompozycji kwaśnego roztworu wodnego i sposobu chemicznego wybielania stopów cynku.
Kolejnym celem jest dostarczenie roztworu chemicznego do obróbki stopów cynku, który charakteryzuje się ekonomicznością w użyciu w porównaniu z innymi metodami, krótkimi czasami zanurzania (10-60 sekund) dla uzyskania połysku oraz łatwością nakładania.

Jeszcze innym celem jest zapewnienie jasnej, pasywnej powierzchni podatnej na malowanie i galwanizację.
Jeszcze innym celem mojego wynalazku jest zapewnienie kąpieli, która nie jest szczególnie krytyczna ze względu na skład lub temperaturę pracy.
Jeszcze innym celem jest zapewnienie kąpieli chemicznej w celu usunięcia szarej warstwy utleniania ze stopów cynku i nadania jej lśniącej błyszczącej powierzchni.

Inne cele będą oczywiste na podstawie zastosowań i zastrzeżeń przytoczonych w innych miejscach niniejszego ujawnienia patentowego.
Niniejszy wynalazek, który zapewnia jasną powierzchnię metodą jednokrotnego zanurzania, nie zapewnia pełnego połysku stopów cynku, jaki jest możliwy na samym czystym cynku przez inne zanurzenia przystosowane do czystego cynku. Wynika to z faktu, że stopy cynku, zwłaszcza odlewy, zawierają inne składniki stopu, które wpływają na jasność. Również wtedy odlewane stopy cynku mają różne rozmiary ziaren, różne składy ziaren itp., Które mają tendencję do zmniejszania jasności. Drobne ziarno i jednorodna struktura kryształu dają jaśniejsze wykończenie. Na szczególną uwagę zasługuje stwierdzenie, że części bębnowe lub śrutowane jaśnieją bardziej genialnie i bardziej równomiernie niż odlewy bez tej wstępnej obróbki. Wynika to z utwardzania się pracy lub rozpadu kryształów na powierzchni metalu.
Tak, więc jednym zastosowaniem wynalazku będzie zastosowanie kompozycji do wybłyszczania małych odlewów cynkowych, które zostały bębnowane.

Największe zastosowanie będzie miało małe, zaokrąglone odlewy cynkowe, takie jak części samochodowe (części gaźnika, uchwyty), małe części narzędzi, zabawki itp., Gdzie pożądane jest ekonomiczne, jasne wykończenie.
Nowa, jasna kąpiel zanurzeniowa stosowana w niniejszym wynalazku składa się z kwasu fluorowodorowego, kwasu chromowego (dodawanego, jako bezwodnik chromowy CrO_3 i kwasu azotowego). Stwierdzono, że następujące proporcje dają doskonałe wyniki:

Procent wagi	
Bezwodnik chromowy CrO_3	6,5 - 20,0
Kwas azotowy-HNO_3	2,7 - 15,0
Kwas fluorowodorowy-HF	1,0 - 8,0
Woda-H_2O	58 - 90

Zwykle stosunek procentowy wagowy kwasu fluorowodorowego (HF) do kwasu azotowego (HNO_3) jest w przybliżeniu rzędu 1:2. Możliwy jest bardzo szeroki zakres kompozycji, a powyższy zakres nie jest całkowicie ograniczony, jak podano, lecz stanowi jedynie ilustrację szerokiego zakresu możliwych preparatów kwasu.

Czas zanurzenia w kąpieli zmienia się wraz z temperaturą. Na przykład, przy około 90°F (32,2°C), uzyskanie pożądanej jasności może zająć trzy minuty lub więcej, podczas gdy przy 170°F (76,6°C) potrzeba tylko kilku sekund. Zakres temperatur, który dał najlepsze wyniki, wynosił około 140 ~ 150°F (60-65,5°C).

Mieszanie powietrzem lub mechaniczne mieszanie jasnego roztworu zanurzeniowego jest bardzo korzystne. Materiałami, z których można przechowywać roztwór, mogą być kwasoodporne tworzywa sztuczne, „Koroseal", „Saran" lub związki polietylenu oraz cegły węglowe. Do ogrzewania roztworu stosuje się wężownice „karbonowe" (węglowe).

Definicje tych produktów opatrzonych znakiem towarowym można znaleźć w Condensed Chemical Dictionary, wydanie trzecie (1942), odpowiednio, strony 383, 564 i 380.

Ogólnie wynalazek obejmuje następujące etapy:
-czyszczenie i / lub bębnowanie odlewów cynkowych;
-umieszczenie oczyszczonych części w nowej kąpieli, która jest utrzymywana w temperaturze, w której pożądana jest prędkość i stopień jasności;
-pozostawienie przedmiotów w kąpieli do czasu ich gratowania lub rozjaśnienia do pożądanego stopnia;

-na koniec wyjęcie przedmiotów z wanny oraz wypłukanie i wysuszenie.

Podczas przeprowadzania tego procesu, sposób czyszczenia i / lub bębnowania artykułów, temperatura robocza i długość czasu kąpieli mogą być zmieniane tak, aby dostosować się do poszczególnych obrabianych stopów, bez odchodzenia od wynalazku. Przykładowe operacje użyte do przeprowadzenia procesu są w następujących krokach:
(1) Wyczyść przedmioty lub potrząśnij nimi. Czyszczenie może obejmować łagodne alkaliczne czyszczenie lub odtłuszczanie rozpuszczalnikiem.
(2) Przedmioty cynkowe są dokładnie wypłukiwane, jeśli zostały wyczyszczone alkaliami.
(3) Następnie przedmioty cynkowe zanurza się w nowej kąpieli obróbkowej na wystarczająco długi czas, aby spowodować usunięcie zadziorów lub rozjaśnienie powierzchni. Optymalny zakres temperatur to 140-150 ° F. Typowy wzór do takiego zastosowania to:

Chromic acid flakes (CrO_3)	100 grams/liter	= 18.76 oz./gal.
Nitric acid (HNO_3) (sp. gr. 1.418)	100 ml./liter	= 13 fld. oz./gal.
Hydrofluoric acid (HF)—48%	65 ml./liter	= 8.45 fld. oz./gal.
Water to make	1 liter	1 gallon

(4) Przedmioty są następnie dokładnie spłukiwane w zimnej, a następnie w gorącej wodzie.
(5) Wreszcie, przedmioty można suszyć ciepłym lub gorącym powietrzem. Przedmioty mogą być przetwarzane luzem w koszach pokrytych tworzywem sztucznym lub traktowane, jako pojedyncze części. Przemieszczanie się elementów w koszu podczas obróbki jest bardzo dobre.

Chociaż powyższa procedura daje doskonałe wyniki, należy rozumieć, że wynalazek nie ogranicza się wyłącznie do powyższych dokładnych etapów.
Roztwór zanurzeniowy można stosować na silnie utlenionych stopach cynku, takich jak odlewy ciśnieniowe na bazie cynku, w celu nadania jasnego, czystego wykończenia odpowiedniego do powlekania galwanicznego, malowania lub innych obróbek chemicznych.

Nowatorski jasny dip może być użyty, jako ostateczna jasna powierzchnia sama w sobie. Znajdzie zastosowanie w produkcji ekonomicznego wykończenia małych części narzędzi, zabawek, części samochodowych itp.
Obiekty odlewane cynkiem zwykle zawierają wtrącenia tlenków itp., Które zakłócają późniejsze osadzanie elektrod. Jasne zanurzenie takich części zapewnia lepszą przyczepność powłoki galwanicznej i zmniejsza dyfuzję nałożonej powłoki po podgrzaniu.

Nowatorski jasny dip rozjaśnia obszary obiektów, których nie można rozjaśnić za pomocą środków mechanicznych, takich jak polerowanie lub polerowanie.

Nowa, jasna powłoka zapewnia pewną ochronę traktowanej powierzchni, pozostawiając na niej niewielką warstwę chromianu. Odlewy ciśnieniowe na bazie cynku poddanego obróbce wytrzymały 24 godziny ciągłych testów w mgle solnej bez widocznych białych produktów korozji z mgły solnej.
Wytworzona na przedmiotach warstwa pasywna stanowi dobre podłoże pod kolejne farby lub lakiery bezbarwne. Na przykład lakierowane, nieobrobione odlewy ciśnieniowe na bazie cynku psuły się w testach w komorze solnej po około 24 godzinach, podczas gdy odlewy poddane nowatorskiej, błyszczącej kąpieli, a następnie lakierowane, wytrzymały 89 godzin natrysku solnego.
Nowa kąpiel może być stosowana do usuwania zadziorów lub delikatnego usuwania zarysowań.

Poniższa tabela podaje szereg kompozycji wchodzących w zakres niniejszego wynalazku:

Table I

Composition	Chromic Acid (CrO_3, flakes), Grams/liter	Nitric Acid HNO_3 (1.42 sp. gr.), ml./liter	Hydrofluoric Acid (48% by weight), ml./liter	Temperature, ° F.
A	100	100	65	140–150
B	125	100	70	140–150
C	150	125	100	140–150
D	200	130	125	150
E	250	160	150	150
F [1]	100	65	60	170
G [2]	140	100	30	110

1 Ta kąpiel działała dość dobrze na odlewach z „Zamaku" nr 5.
2 Dobre wyniki dla stopu „Znalu" nr 2

Przez cały czas stosowano mieszanie.
We wszystkich powyższych recepturach składniki uzupełnia się do jednego litra przez dodanie wody.
Twierdzę:
1. Metoda nadawania błyszczącego wykończenia powierzchni stopom cynku zawierającym 80% cynku i więcej, polegająca na zanurzeniu ich na krótki czas w roztworze wodnym o następującym składzie wagowym:

	Procent
Bezwodnik chromowy (CrO_3)	6,5 do 20,0
Kwas azotowy (HNO_3)	2,7 do 15,0
Kwas fluorowodorowy (HF)	1,0 do 8,0
Woda	do 100%.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, w którym stosunek HF do HNO_3 wynosi w przybliżeniu 1: 2.

3. Metoda nadawania błyszczącego wykończenia powierzchni stopom cynku zawierającym 80% cynku i więcej, polegająca na zanurzeniu ich na krótki czas w wodnym roztworze zawierającym około 100 gramów tlenku chromu na litr, 100 mililitrów na litr stężonego kwasu azotowego mający ciężar właściwy około 1,42 i około 65 mililitrów 48% kwasu fluorowodorowego na litr.

4. Sposób według zastrzeżenia 3, w którym roztwór ma mniej więcej następujący skład:

CrO_3 (chromic acid flakes)	grams	100
HNO_3 (concentrated nitric acid, specific gravity 1.42)	milliliters	100
HF (hydrofluoric acid containing 48% of actual HF)	milliliters	65
Water to make 1 liter.		

5. Kompozycja materii do nadawania jasnego, błyszczącego wykończenia artykułom wykonanym ze stopu cynku, zawierająca wagowo

	Percent
Chromic anhydride (CrO_3)	6.5 to 20.0
Nitric acid (HNO_3)	2.7 to 15.0
Hydrofluoric acid (HF)	1.0 to 8.0
Water sufficient to make 100%.	

6. Kompozycja materii do nadawania jasnego, błyszczącego wykończenia artykułom wykonanym ze stopu cynku, zawierająca

CrO_3 (chromic acid flakes)	grams	100
HNO_3 (concentrated nitric acid, specific gravity 1.42)	milliliters	100
HF (hydrofluoric acid containing 48% of actual HF)	milliliters	65
Water to make 1 liter.		

Odnośniki cytowane w pliku tego patentu
PATENTY STANÓW ZJEDNOCZONYCH
2,186,579 Dupernell et a1. 9 stycznia 1940 r
2 593 448 Hesch 22 kwietnia 1952 r