

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

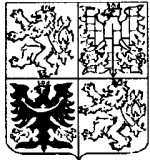
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 3598-96

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09. 06. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.06.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/6211**

(33) Země priority: **AU**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 06. 97**  
**(Věstník č. 6/97)**

(86) PCT číslo: **PCT/AU95/00340**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/34693**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 23 C22/06**  
**C 23 C22/56**

(71) Přihlašovatel:

COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND  
INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION,  
Campbell, AU;

(72) Původce:

Nelson Karen Joy Hammon, Clayton  
Victoria, AU;  
Taylor Russell James, Balwyn Victoria, AU;  
Hughes Anthony Ewart, Olinda Victoria, AU;  
Hinton Bruce Roy William, Frankston  
Victoria, AU;  
Henderson Mark Julian, Glenhuntly  
Victoria, AU;  
Wilson Lance, East Bentleigh Victoria, AU;  
Nugent Sally Ann, Surrey Hills Victoria, AU;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,  
11000;

například kyselým roztokem obsahujícím 0,1 až 40 f/1  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

(54) Název přihlášky vynálezu:

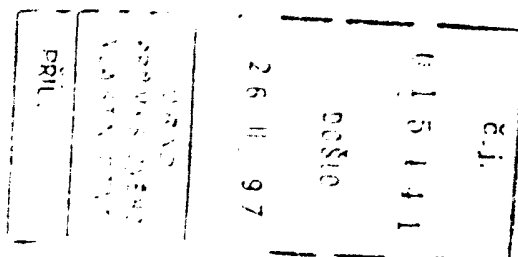
**Konverzní povlak, způsob jeho tvorby  
a roztok použitelný pro tento způsob**

(57) Anotace:

Způsob tvorby konverzního povlaku na povrchu kovu zahrnuje vedení kovu do kontaktu s kyselinovým roztokem obsahujícím oxidační činidlo iniciující vznik kovového oxidu na povrchu kovu, uvedení kovu do kontaktu s vodou a udržení kovu v tomto kontaktu po dobu, dostatečnou pro vytvoření vrstvy obsahující kovový oxid mající požadovanou tloušťku, a ošetření kovu jedním nebo několika prvky vzácných zemin impregnujících kovový oxid. Vodný roztok pro provádění způsobu obsahuje dostatečné množství vzácné zeminy pro impregnaci vrstvy obsahující kovový oxid, vytvořené na povrchu kovu, a je tvořen

CZ 3598-96 A3

Konverzní povlak, způsob jeho tvorby a roztok použitelný pro tento způsobu



### Oblast techniky

Vynález se týká konverzního povlákání kovových povrchů, způsobu výroby takového konverzního povlaku na kovových površích a roztoku používaného při jeho výrobě. Vynález se zejména týká konverzního povlaku na hliníku nebo hliníkové slitině, způsobu vytváření konverzního povlaku na hliníku nebo hliníkové slitině a roztoku použitelného k vytvoření tohoto povlaku.

### Dosavadní stav techniky

Výraz „konverzní povlak“ je v daném oboru dobře znám a označuje nahrazení přirozeného oxidu na povrchu kovu řízeně chemicky vytvořeným filmem neboli folií. Konverzní povlaky jsou zpravidla tvořeny oxidy nebo fosfáty. Konverzní povlaky se aplikují na kovy, jakými jsou například hliník, ocel, zinek, kadmium nebo hořčík a na jejich slitiny, s cílem ochránit podkladový kov před korozi a zlepšit adhezi k barvám. V souladu s tím našly konverzní povlaky uplatnění v takových oblastech, jakými jsou letectví, doprava, architektura, konzervářský, strojní a stavební průmysl.

Jedním ze známých způsobů aplikace konverzních potahů na kovové povrchy je ošetření kovu chromanovými nebo fosforečnanovými roztoky, nebo jejich směsmi. Nicméně v posledních letech se zjistilo, že použití chromových iontů znamená určité riziko pro životní prostředí a je spojeno i s určitým

zdravotním rizikem. Podobné vážné riziko představují fosforečnanové ionty, zejména pokud se dostanou do přírodních vodních zdrojů a způsobí zde rust řas. S ohledem na životní prostředí byla na celou řadu těchto druhů, jejichž použití je rozšířené v průmyslových provozech, a na jejich uvolňování do okolní přírody uvalena přísná omezení. Díky těmto omezením stouply i finanční náklady na tyto provozy.

S cílem objevit alternativní méně toxické konverzní povrchy se výzkum zaměřil na testování konverzních povlaků na bázi sloučenin vzácných zemin. V současné době v této oblasti existuje značný prostor pro zlepšování adhezních a antikoročních vlastností již vyvinutých konverzních povlaků na bázi prvků vzácných zemin a zkracování doby potřebné pro aplikování těchto povlaků.

Vynález se tedy zaměřuje na poskytnutí konverzního povlaku aplikovatelného na kovový povrch a způsobu tvorby konverzního povlaku na kovovém povrchu, který zcela odbourá nebo alespoň do značné míry redukuje alespoň jeden z nedostatků již známých krycích povlaků. Cílem vynálezu je rovněž poskytnout vodný roztok obsahující prvek vzácné zeminy použitelný pro tvorbu konverzního povlaku na kovovém povrchu.

### Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je poskytnutí způsobu tvorby konverzního povlaku na povrchu kovu, který je charakteristický tím, že zahrnuje:

vedení kovu do kontaktu s roztokem kyseliny obsahujícím oxidační látku, které má iniciovat růst buněčné struktury kovu na kovovém povrchu:

vedení kovu do kontaktu s vodou a udržování tohoto kontaktu po dobu dostatečnou pro zhuštění oxidu a vytvoření vrstvy obsahující oxid s požadovanou tloušťkou, a

ošetření kovu prvky vzácných zemin, které mají vrstvu obsahující oxid impregnovat a v podstatě uzavřít.

Vynález rovněž poskytuje vodný roztok obsahující prvek vzácných zemin použitelný pro tvorbu konverzního povlaku na kovu, přičemž tento roztok zahrnuje dostatečno množství prvku vzácné zeminy pro impregnování a v podstatě uzavření vrstvy obsahující oxid vytvořené na povrchu zmíněného kovu.

Vynález bude nyní popsán se zvláštním odkazem na jeho použití při tvorbě konverzního povlaku na povrchu hliníku nebo hliníkových slitin. Nicméně odborníkům v daném oboru bude jistě zřejmé, že se vynález neomezuje pouze na toto použití a může být použit i v souvislosti s dalšími kovy, například zinkem.

Pro způsob podle vynálezu může být výhodné, pokud mu předcházejí kroky, ve kterých probíhá odmaštění a/nebo čištění a deoxidování povrchu kovu a zbavení povrchu kovu sazí.

Odmaštění, pokud se provádí, zahrnuje ošetření kovového povrchu libovolným vhodným odmašťovacím roztokem, který odstraní veškeré oleje nebo tuky (například lanolin) nebo umělohmotný povlak přítomný na kovovém povrchu.

Odmašťovací krok, pokud se provádí, výhodně zahrnuje ošetření kovového povrchu parním odmašťovacím činidlem, například trichloroethanem nebo vodným odmašťovacím činidlem dostupným pod obchodním označením BRULIN. Odmašťovací krok může být nezbytný například tehdy, pokud byl kov dříve potažen lanolinem nebo jiným olejem, popřípadě tukem nebo pokud byl opatřen umělohmotným povlakem.

Po odmašťovacím kroku, se kovový povrch výhodně podrobí kroku, ve kterém proběhne čištění, při kterém se rozpustí kontaminující látky a nečistoty, například oxidy, z povrchu kovu. Výhodně čistící krok zahrnuje ošetření povrchu kovu roztokem na bázi zásady.

Alkalickým roztokem je výhodné „neleptající“ roztok, tj. jeden z těch roztoků, které způsobují velmi pozvolné odleptávání materiálu z povrchu kovu. Vhodným čistícím alkalickým roztokem je roztok komerčně dostupný pod obchodním označením RIDOLIN 53.

Ošetření alkalickým čistícím roztokem se výhodně provádí při zvýšené teplotě, například až při 80°C, výhodně při 70°C.

Ošetření alkalickým roztokem často ponechává na povrchu kovu „špínu“. Výraz „špína“, jak je zde použit, příměsí, oxidy a veškeré pevně vázané intermetalické látky, které již nejsou po provedení alkalického ošetření zabudovány v matici hliníkové slitiny. Proto se výhodně povrch kovu ošetří „deoxidačním“ neboli odkysličovacím roztokem, který odstraní výše zmíněnou špínu z povrchu kovu. Odstranění špíny se zpravidla provádí tak, že se povrch kovu ošetří deoxidačním roztokem obsahujícím kyselinový roztok mající účinné množství vhodných aditiv. Výhodně

deoxidační roztok rovněž rozpouští přirozené vznikající oxid z povrchu kovu a ponechá na tomto povrchu pouze rovnoměrně tenkou vrstvičku oxidu. Deoxidačním roztokem může být roztok na bázi chromanu, který díky přítomnosti  $\text{Cr}^{6+}$  iontu znamená ohrožení životního prostředí a zdraví.

Nebo může být deoxidačním činidlem roztok, který obsahuje prvky vzácných zemin, například roztok popsáný v související PCT patentové přihlášce č. WO 95/08008. Ošetření deoxidačními roztoky obsahujícími prvky vzácných zemin snižuje možná rizika spojená s ohrožením životního prostředí a zdraví a kvalitativně zlepšuje dobu potahování a průběh koroze následně aplikovaných konverzních povlaků. Prvek vzácných zemin zmíněného deoxidačního roztoku by měl výhodně vykazovat vyšší valenční stav než jedna. „Vyšším valenčním stavem“ se rozumí vyšší valenční stav než nulový stav. Aniž bychom se přitom vážaly na určitý mechanismus odstraňování výše zmíněné špíny, dá se předpokládat, že vyšší valenční stavy prvku vzácných zemin budou udílet prvku vzácné zeminy redoxní schopnost, takže tento prvek bude schopen oxidovat povrchové nečistoty, které mohou být potom převedeny ve formě svých iontů a odstraněny. Tyto prvky vzácných zemin zahrnují cér, praseodym, neodym, samarium, europium, terbium a ytterbium. Výhodnými prvky vzácných zemin jsou cér a/nebo praseodym a/nebo směs prvků vzácných zemin. Výhodně je sloučeninou prvku vzácné zeminy hydroxid ceričitý, síran ceričitý nebo síran amoniumceritý. Minerální kyselinou je výhodně směs kyseliny sírové a kyseliny dusičné s  $\text{F}^-$  ionty.

Hodnota pH deoxidačního roztoku obsahujícího prvky vzácných zemin je výhodně nižší než 1.

U jednoho provedení podle vynálezu je deoxidační roztok smísen s kyselinovým roztokem obsahujícím oxidační činidlo, který se používá u způsobu podle vynálezu, čímž se získá jediný roztok, který bude vykonávat funkci jak deoxidačního roztoku, tak funkci iniciátoru růstu oxidu hliníku na povrchu kovu.

U dalšího provedení podle vynálezu, vynález poskytuje způsob tvorby konverzního povlaku na povrchu kovu, který zahrnuje následující kroky:

(a) uvedení kovu do kontaktu s kyselinovým roztokem obsahujícím oxidační činidlo, který iniciuje růst kovového oxidu na povrchu kovu;

(b) uvedení kovu do kontaktu s vodou a zachování tohoto kontaktu po dobu dostatečnou pro zahuštění oxidu a vytvoření vrstvy obsahující zmíněný oxid mající, která bude mít požadovanou tloušťku;

(c) uvedení kovu do kontaktu s vodným roztokem obsahujícím prvky vzácných zemin, který impregnuje a v podstatě uzavře vrstvu obsahující oxid.

I když má vzácnou zeminou impregnovaná vrstva oxidu hliníku vytvořená způsobem podle vynálezu dobré korozivní vlastnosti a poskytuje dobrý základ pro jakýkoliv následně aplikovaný povlak, například barvu, je výhodné, pokud způsob podle vynálezu zahrnuje další krok obsahující ošetření těsnícím roztokem. Povlak impregnovaný prvky vzácných zemin může být utěsněn ošetřením jedním z celé řady vodných, nebo bezvodých anorganických, organických nebo smíšených organických a

anorganických těsnících roztoků. Těsnící roztok nejprve pronikne do semi-porézní struktury a následně vytvoří povrchovou vrstvu na povlaku obsahujícím prvky vzácných zemin. Tyto roztoky mohou takto dále zvyšovat odolnost povlaku obsahujícího vzácné zeminy proti korozi. Výhodné se povlak utěsni roztokem křemičitanu alkalického kovu, například roztokem křemičitanu draselného. Příkladem roztoků křemičitanu draselného použitelných v rámci vynálezu jsou například roztoky komerčně dostupné pod obchodním označením „PQ Kasil #2236“ a „PQ Kasil #1“. Alternativně může být těsnícím roztokem alkalického kovu roztok na bázi sodíku, například křemičitan sodný nebo ortofosforečnan sodný, nebo jejich směs.

Výhodně po každém kroku způsobu podle vynálezu následuje opláchnutí vodou.

#### Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 znázorňuje fotomikrograf povlaku tvořeného oxidy hliníku impregnovaného prvky vzácných zemin z příkladu 3 po ukončení kroku 6;

obr. 2 znázorňuje další fotomikrograf povlaku tvořeného oxidy hliníku impregnovaného prvky vzácných zemin z příkladu 3 po ukončení kroku 6;

obr. 3 znázorňuje rentgenový fotoelektronový spektroskopický hloubkový profil křemičitanem utěsněného povlaku z příkladu 3 po ukončení kroku 7;

obr. 4 a 5 znázorňují fotomikrografy povlaku utěsněného křemičitanem z příkladu 3 po ukončení kroku 7.

#### Stručný popis výhodných provedení vynálezu

Způsob podle vynálezu zahrnuje krok, ve kterém se iniciuje růst oxidu hlinitého nebo hydratovaného oxidu hlinitého na povrchu hliníku nebo hliníkové slitiny. Výraz „oxid hlinitý“ zde bude použit jako označení pro sloučeniny, kterými jsou oxid hlinitý, hydratovaný oxid hlinitý nebo hydroxid hlinitý buď samotné nebo ve vzájemné kombinaci.

Povrch kovu se ošetří vhodným roztokem, který iniciuje růst oxidu hlinitého a tvorbu tenké vrstvy tohoto oxidu na povrchu kovu. Tato tenká vrstva oxidu může být až 10 nanometrů silná.

Růst oxidu je iniciován ponořením kovu do kyselinového roztoku obsahujícího účinné množství oxidačního činidla. Zmíněný kyselinový roztok může být zvolen ze skupiny zahrnující kyselinu dusičnou, kyselinu fosforečnou, kyselinu sirovou a jejich směsi. Výhodně se použije roztok kyseliny dusičné. Pokud je kyselina dusičná přítomna, dosahuje její koncentrace výhodně až 1,6M.

Vhodnými oxidačními činidly jsou například (kovové) chloristany, (kovové) bromičnany, (kovové) persulfáty, dusičnany, hydrogenperoxid a amoniumcériumnitrát. Výhodně se jako oxidační činidlo zvolí  $\text{NaBrO}_3$ .

Roztok může proto obsahovat kyselinu dusičnou plus další kyselinu. Kyselina dusičná působí jak jako kyselina, tak jako oxidační činidlo.

Výhodný kyselinový roztok obsahující oxidační činidlo obsahuje kyselinu dusičnou a  $\text{NaBrO}_3$ .

Aniž bychom chtěli omezit vynález pouze na určitý mechanismus oxidace, je zřejmé, že jedním z úkolů kyselinového roztoku obsahujícího oxidační činidlo je reagovat s intermetalickými částicemi a odstraňovat je z povrchu kovu.

Pokud je v oxidačním činidle přítomen halogen (například v  $\text{NaBrO}_3$ ), může pomáhat při odstraňování oxidu z kovového povrchu.

Oxidační činidlo může být přítomno v roztoku v množství, které je dáno mezi rozpustností tohoto činidla v daném roztoku. Nicméně při většině aplikací jsou koncentrace oxidačního činidla v roztoku nižší. Vhodnou maximální koncentrací je 10 hm.%. Spodní mez koncentrace oxidačního činidla může být 0,01 hm.%

Hodnota pH kyselinového roztoku obsahujícího oxidační činidlo se bude měnit podle povahy oxidačního činidla a dalších druhů přidaných do zmíněného roztoku. Hodnota pH kyselinového roztoku je výhodně 5,5 nebo nižší, například nižší než 5,0. U některých provedení je hodnota pH 4,5 a nižší a může být dokonce nižší než 4,0. U dalších provedení vynálezu je pH hodnota nižší než 3,5. U výhodného provedení v přítomnosti  $\text{HNO}_3$  má kyselinový roztok hodnotu pH nižší než 1,0.

Hodnota pH nižší než 0,5 je výhodná v případě, kdy roztok obsahuje  $\text{NaBrO}_3$  jako oxidační činidlo a  $\text{HNO}_3$ . Nizká pH hodnota vyplývá z použití  $\text{HNO}_3$  v  $\text{NaBrO}_3$  roztoku. Nicméně kyselinu dusičnou lze částečně nebo zcela nahradit nitráty, přičemž tato náhrada povede ke změně pH zmíněného roztoku.

Dá se předpokládat, že nízká hodnota může být žádoucí pro rozpuštění oxidu vytvořeného oxidačním činidlem a vytvoření rovnovážného stavu, při kterém se vytvoří pouze tenká vrstva oxidu. Nicméně přesný důvod, proč je potřebné právě takové pH pro vytvoření tenké vrstvy oxidu, není znám.

Teplota kyselinového roztoku obsahujícího oxidační činidlo může mít libovolnou hodnotu až do teploty varu roztoku. Nejnižší teplotou roztoku může být teplota okolí, pohybující se například v rozmezí od  $10^\circ\text{C}$  do  $30^\circ\text{C}$ . U některých provedení vynálezu je teplotou kyselinového roztoku  $20^\circ\text{C}$ . Další provedení způsobu jsou prováděna při teplotě vyšší než  $20^\circ\text{C}$ , například až při teplotě  $50^\circ\text{C}$ . Alternativně může mít roztok teplotu  $25^\circ\text{C}$  nebo vyšší a u některých provedení může mít teplotu právě  $40^\circ\text{C}$ .

Kovový povrch se ošetřuje kyselinovým roztokem obsahujícím oxidační činidlo po dobu dostatečnou pro iniciování růstu oxidu hlinitého na kovovém povrchu do požadovaného stupně. Doba ošetření může dosahovat až jedné hodiny. Nicméně výhodně tato doba trvá 30 minut nebo méně, až například 20 minut. U některých provedení se ošetřování kyselinovým roztokem provádí až 15 minut a může trvat 10 minut nebo kratší dobu. U výhodného provedení trvá ošetření maximálně 7 minut.

U jednoho výhodného provedení kyselinový roztok obsahující oxidační činidlo zahrnuje 3% (0,2 molární) roztoku kovového bromičnanu obsahujícího 7% (1,1 molární) kyseliny dusičné mající pH nižší než 0,5. Ošetřování tímto kyselinovým roztokem se provádí při teplotě 25 až 40°C po dobu 7 minut. Po tomto ošetření následuje opláchnutí ve vodě.

Způsob podle vynálezu dále zahrnuje zahuštění vrstvy oxidu hlinitého ošetřením povrchu kovu vodou. Po tomto ošetření se vytvoří kontinuální vrstva obsahující porézní buněčnou strukturu, zpravidla sloupovitou strukturu. Ošetřující vodou je zpravidla destilovaná a/nebo deionizovaná voda. Nicméně může výhodně zahrnovat určitá aditiva. Použitá voda má výhodně nízký obsah křemíku, například nižší než 0,05 ppm, nebo ho zcela postrádá. vysoký obsah křemíku má totiž nežádoucí vliv na zahušťování oxidu. Je výhodné, pokud se pH ošetřující vody pohybuje kolem neutrální hodnoty, například v rozmezí od 4 do 7, protože stupeň rozpustnosti vrstvy oxidu je v tomto rozmezí minimální. Rovněž je výhodné, pokud má voda nízkou koncentraci halogenidů, nebo pokud halogenidy vůbec neobsahuje. Podobně výhodná je nízká nebo nulová koncentrace síranu. Voda může naopak obsahovat účinné množství povrchové aktivního činidla, které sníží povrchové napětí roztoku. Snížením povrchového napětí roztoku v pórech tvořící se vrstvy oxidu hlinitého se může minimalizovat praskání této vrstvy. Povrchové aktivní činidlo může mít kationtovou, aniontovou nebo neiontovou povahu. Dalším přínosem zahrnutí povrchové aktivního činidla do vody je to, že redukuje povrchové napětí roztoku použitého pro tvorbu povlaku, čímž minimalizuje „odtah“ z roztoku. „Odtah“ je nadbytečná část roztoku použitého pro tvorbu povlaku, která přilne ke kovu a je odebírána z roztoku kovem a postupně se ztrácí.

Přidáním povrchové aktivního činidla do zmíněného roztoku se sníží odpad a i finanční náklady.

Povrchové aktivní činidlo může být přítomno v roztoku v koncentracích dosahujících až 0,02 hm.%, například až 0,015 hm.%. Výhodné se koncentrace povrchové aktivního činidla může pohybovat okolo 0,001 hm.%, nicméně u některých provedení je minimální koncentrací 0,005 hm.%, zatímco u dalších provedení je vyšší, například 0,0075 hm.%.

Příkladem vhodného povrchové aktivního činidla je činidlo dostupné pod obchodním označením FLUORAD „FC-135“, kterým je kationtové fluorochemické povrchové aktivní činidlo. Vodný ošetřující roztok obsahující FC-135 má pH hodnotu přibližně 5,5.

Mezi další látky, které lze výhodně přidat do vody použité pro zahuštění oxidu, lze zařadit například dusičnany, zejména dusičnan draselný ( $\text{KNO}_3$ ), oktahydrat siranu ceritého ( $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), roztoky amoniaku a jeho soli, například  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  a uhličitan sodný  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Teplota vody použité pro zahuštění oxidu může dosahovat až teploty varu ošetřujícího roztoku (tj. pro čistou vodu  $100^\circ\text{C}$ ), například až  $95^\circ\text{C}$ . Výhodně teplota při ošetření dosahuje až  $90^\circ\text{C}$ . Spodní mez teploty vody může být  $70^\circ\text{C}$ . U některých provedení podle vynálezu, se teplota v tomto ošetřujícím kroku pohybuje mezi  $85$  až  $90^\circ\text{C}$ . Teplota vodného ošetřujícího roztoku může sice být nižší než  $85^\circ\text{C}$ , ale v tomto případě je růst oxidu hlinitého pomalejší a ještě pomalejší bude pokud se teplota sníží pod  $70^\circ\text{C}$ .

Kovový povrch lze ošetřovat vodou maximálně 60 minut, například 35 minut. U některých provedení je maximální ošetřující dobou 20 minut. Minimální ošetřující doba může být dokonce pouze jenom 2 a 1/2 minuty. Nicméně u některých provedení je doba ošetření delší než tři minuty. Alternativně může doba ošetření dosahovat pěti minut nebo může být i delší.

Vynález rovněž zahrnuje uvedení kovu do kontaktu s prvky vzácných zemin, jejichž úkolem je impregnovat a v podstatě utěsnit vrstvu obsahující oxid. Prvek vzácné zeminy je zpravidla poskytován ve formě iontů ve vodném roztoku. Iont vzácné zeminy může mít více než jeden vyšší valenční stav. Vyšším valenčním stavem se rozumí valenční stav větší než nula. Pokud iont valenčních zemin nemá více než jeden valenční stav, potom se iont valenčních zemin přidá do roztoku v nižším valenčním stavu. Tyto prvky valenčních zemin zahrnují cér, praseodym, neodým, samarium, europium, terbium, thulium, lutecium a ytterbium. Výhodné je prvkem vzácné zeminy cér a/nebo praseodym a/nebo směs prvků vzácných zemin.

Přesný mechanismus utěsnění oxidové vrstvy ošetřením pomocí prvků vzácných zemin nebyl doposud znám. Avšak, i když se nebudeme snažit omezovat se pouze na určitý mechanismus utěsňování, se dá předpokládat, že kationt vzácných zemin působí jako substituční kationt pro  $Al^{3+}$  ve vrstvě oxidu hlinitého. Takže, pokud je prvkem vzácných zemin cér, potom se výhodně přidává ve formě kationtu  $Ce^{3+}$ , který, jak lze předpokládat, může nahradit kationt  $Al^{3+}$  v oxidové vrstvě.

Roztok prvku vzácných zemin lze připravit rozpuštěním soli vzácných zemin ve vodě.

Příkladem vhodných solí vzácných zemin jsou například  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Vhodně se jako sůl vzácné zeminy použije hexahydrát dusičnanu céritého ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Roztok obsahující vzácné zeminy může obsahovat až 100 gramů rozpuštěné soli vzácné zeminy na litr (0,23 molární) (vyjádřeno jako ekvivalentní gramy  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na litr roztoku), například až 50 gramů na litr (0,12 molární). U některých provedení maximální koncentrace soli vzácné zeminy dosahuje až 40 gramů/litr (0,092 molární). U dalších provedení je maximální koncentrace 20 gramů/litr (přibližně 0,05 molární). Alternativně může být maximální koncentrace soli vzácné zeminy 10 gramů/litr (0,023 molární). Minimálním množstvím soli vzácné zeminy na litr by mohlo být 0,1 gramu ( $2,3 \times 10^{-4}$  molární). Nicméně u některých provedení je vhodná koncentrace 0,5 g/l a více, například více než 1,0 g/l. U ještě dalších provedení je minimální koncentrací 5,0 gramů/litr. Tyto hodnoty molarity rozpuštěné soli vzácné zeminy odpovídají molaritám kationtu vzácné zeminy.

Roztok obsahující vzácnou zeminu může dále obsahovat další aditiva. Jedním takovým aditivem je dodatečný dusičnanový iont, který může zvyšovat oxidaci hliníku na rozhraní mezi kovovou fází a fází oxidu hlinitého. Dodatečný dusičnanový iont lze přidat v různých formách, například jako  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$  nebo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nebo jejich kombinace. Koncentrace dodatečného dusičnanového iontu může dosahovat hodnoty odpovídající meznímu nasycení odpovídající dusičnanové soli. Nicméně nižší koncentrace dusičnanu jsou rovněž účinné, například až 2,0M. Vhodnou koncentrací může být až 1,0M.

Rovněž lze do roztoku obsahujícího vzácné zeminy přidat fluoridové ionty. Tyto ionty mohou být přidány jako  $MgF_2$  nebo  $NaF$ . Pokud jsou fluoridové ionty přítomny, mohou být zastoupeny koncentrací až 0,01 M, například až 0,005 M. Výhodně dosahuje koncentrace fluoridových iontů až 0,001 M. Přesto, že je přesná role fluoridových iontů neznáma, lze se uvažovat, že fluoridové ionty atakují hliník ve vrstvě oxidu hlinitého, který vede ke vzniku rozpustného  $Al^{3+}$  komplexu. Hliník v oxidové vrstvě může být následně nehrazen prvky vzácných zemin z roztoku. Prvek vzácné zeminy může být potom přítomen v oxidové vrstvě jako oxid nebo fluorid nebo jejich smés.

Teplota, při které ošetření roztokem obsahujícím vzácné zeminy probíhá, může dosahovat teploty varu uvedeného roztoku, například až  $95^{\circ}C$ . Výhodně je maximální teplotou teplota  $90^{\circ}C$ . Spodní teplotní limitou může být teplota  $60^{\circ}C$ . Nicméně u některých provedení dosahuje teplota při ošetření roztokem  $70^{\circ}C$  nebo vyšších teplot. Výhodně je teplotou ošetření teplota  $85^{\circ}C$  a vyšší.

Roztok obsahující vzácné zeminy je výhodně kyselinový nebo neutrální. Jeho pH hodnota může dosahovat až 7, například nižší než 5,5. U některých provedení způsobu podle vynálezu je pH hodnota roztoku nižší než 5. Hodnota pH může být výhodně vyšší než 4, například 4,1 a vyšší. V souladu s tím je výhodným rozmezím pro tato provedení vynálezu rozmezí pH hodnot od 4 do 5. U dalších provedení způsobu podle vynálezu je pH hodnota roztoku rovna 2 nebo vyšší, například vyšší než 3.

Pokud se jako sul vzácné zemin v roztoku obsahujícím vzácnou zeminu použil  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , ukázalo se, že pH hodnota roztoku se při zvýšení koncentrace  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  lehce snížila.

Oxidem potažený kovový povrch se ošetřuje roztokem obsahujícím vzácnou zeminu po dobu dostatečnou pro účinné napuštění vrstvy tvořené sloupcovou strukturou oxidu hlinitého ionty vzácných zemin obsaženými v tomto roztoku. Doba ošetření může dosahovat až 60 minut. Nicméně zpravidla ošetření trvá maximálně 40 minut. Výhodné se ošetření provádí maximálně 30 minut. U některých provedení je účinné impregnace dosaženo po 10 minutovém ošetření, nebo po ošetření delším, například po alespoň 20 minutách.

U provedení, ve kterých probíhá ošetření vodným roztokem a ošetření prvkem vzácné zemin postupně, se vrstva tvořená sloupcovou strukturou oxidu hlinitého tvoří podstatnou měrou v průběhu ošetření vodným roztokem. Nicméně v průběhu následného kroku, ve kterém se provádí ošetření prvky vzácných zemin, může docházet k dalšímu zahuštění této vrstvy.

U jednoho provedení podle vynálezu, se ošetření kovu vodou a prvky vzácných zemin provádí současně tak, že se kov ošetří vodným roztokem obsahujícím ionty vzácných zemin. Takže vodná složka roztoku vzácných zemin poskytuje vodu potřebnou pro zahuštění oxidu na povrchu kovu a pro vytvoření vrstvy oxidu s požadovanou tloušťkou a ionty vzácných zemin impregnují oxidovou vrstvu. U tohoto provedení zahuštění oxidové vrstvy a její impregnace prvky vzácných zemin probíhají v podstatě současně.

Po ukončení způsobu podle vynálezu má impregnovaný oxidový povlak na kovovém povrchu výhodně porézní, uměle rozpraskanou oxidovou strukturu. Provedení takové struktury je znázorněno na obrázku 1 a popsáno v příkladu 3. obrázek 2 ukazuje, že tento povlak má tloušťku přibližně 1,5  $\mu\text{m}$  a sloupcovou strukturu.

Těsnicí krok, pokud je přítomen, může zahrnovat ošetření vzácnými zeminami impregnovaného povlaku pomocí vodného nebo bezvodého anorganického těsnicího roztoku, organického těsnicího roztoku, nebo smíšeného organického a anorganického těsnicího roztoku. Výhodně je těsnicím roztokem anorganický těsnicí roztok.

Výhodně těsnicí roztok obsahuje jedno nebo více oxidačních činidel. U jednoho výhodného provedení těsnicí roztok obsahuje křemičitanový roztok, například roztok křemičitanu alkalického kovu.

Kromě toho, že těsnicího roztoku tvoří povrchovou vrstvu na oxidové vrstvě impregnované vzácnou zeminou, proniká do pórů uměle rozpraskané oxidové struktury a plní je.

Na obrázku 3 je znázorněn rentgenový fotoelektronový spektroskopický hloubkový profil utěsněného vzácnou zeminou impregnovaného oxidového povlaku z příkladu 3. U tohoto provedení se po utěsněné oxidové vrstvy křemičitanovým roztokem tloušťka povlaku zmenšila a struktura povlaku se změnila z uměle rozpraskané oxidové struktury na povlak s hladkým povrchem a tloušťkou menší než 1  $\mu\text{m}$ . Obrázky 4 a 5 ukazují tyto znaky. Kromě toho měl utěsněný povrch vrstvenou

strukturu tvořenou homogenní hladkou vnější vrstvou uspořádanou na sloupcové struktuře impregnovaného oxidu hlinitého. Hloubkový profil pro toto provedení znázorněný na obrázku 3, ukazuje, že vnější vrstva obsahuje převážně křemičitanovou fazi a vnitřní sloupcová struktura obsahuje převážně hlinitokřemičitanovou fazi.

Koncentrace křemičitanu alkalického kovu může být nižší než 20%, například nižší než 1,5%. Výhodná horní mez pro koncentraci křemičitanu alkalického kovu je 3,6 % [10] (přibližně 0,012M  $K_2O$  a 0,04M  $SiO_2$ ). Spodní mez pro koncentraci křemičitanu alkalického kovu může být 0,001%, například 0,01%. Výhodná spodní mez koncentrace je 0,018% (přibližně  $2,1 \times 10^{-5}M K_2O/7,4 \times 10^{-5}M SiO_2$ ).

Teplota těsnícího roztoku může dosahovat až 100°C, například až 95°C. Výhodně teplota dosahuje až 90°C a výhodněji je nižší než 85°C. Vhodnou teplotou je teplota maximálně 70°C. Spodní mezní teplotou je výhodně teplota okolí, například od 10°C do 30°C.

Povlak tvořený oxidem hlinitým se ošetřuje těsnícím roztokem po dobu dostatečnou pro dosažení požadovaného stupně utěsnění. Vhodnou dobou ošetření může být až 30 minut, například až 15 minut. Výhodně toto ošetření trvá maximálně 10 minut. Ošetření by mělo trvat minimálně 2 minuty.

#### Příklady provedení vynálezu

Následující příklady ilustrují detailné provedení podle vynálezu. Ve všech příkladech byla jako kovový podklad použita deska hliníkové slitiny 2024 o rozměrech 7,6 cm x 2,5 cm, s výjimkou příkladů 1, 2 a 52 a 61 (ve kterých se použily desky o rozměrech 7,6 cm x 10,2 cm). Hliníková slitina 2024 je součástí slitinové série 2000, které patří mezi slitiny, jejichž antikorozi ochrana je nejnarocnější, zejména v prostředí obsahujícím chloridové ionty. Takové prostředí se nachází například v mořské vodě nebo v místech vystavených postřiku mořskou vodou a v okolí letištních rozjezdových drah a silnic, které mohou být v zimních měsících ošetřovány solením.

V těchto příkladech se měří odolnost proti korozi, přičemž mírou odolnosti je doba potřebná pro vytvoření důlkové koroze na kovu vystavenému postřiku neutrální soli (NSS) podle americké standardní testovací metody na rozstříkávání soli popsané americkou společností pro testování materiálů jako ASTM B - 117. Dvacetinová doba potřebná pro vznik důlkové koroze reprezentuje podstatné zlepšení odolnosti slitiny 2024 proti korozi a lze ji považovat za přijatelný indikátor pro některé aplikace. Další aplikace vyžadují, aby kov vystavený postřiku neutrální soli odolával 48-hodin, přičemž pro aplikace v leteckém průmyslu se vyžaduje normálně 168 hodin.

Odolnost proti korozi se rovněž měří pomocí hodnot „TAFEL“. Tafelův experiment je elektrochemickou metodou měření stupně koroze potaženého nebo nepotaženého kovu. Potažený kov se umístí do baňky obsahující 0,5M NaCl spolu s nasycenou KCl kalomelovou elektrodou a platinovou protielektrodou. Napětí potaženého povrchu se reguluje vzhledem k referenční elektrodě pomocí potenciostatu, který rovněž měří

proud. Stupeň koroze se vypočte z úseček lineárních sekcí z grafu, ve kterém je vyneseno napětí proti  $\log_{10}$  proudu („Tafelova grafu“) při korozivním napětí. Měřením dat pro Tafelovi grafy po dobu delší expozice, lze získat indikaci stupně koroze v závislosti na čase. Tafelova data pro jednotlivé příklady zahrnují dobu v hodinách („h“) po vytvoření povlaku, po kterou se měřil  $i_{corr}$ .

Nevýhodou určitých známých způsobů tvorby konverzních povlaků, jak již bylo uvedeno, je dlouhé doby, které jsou potřebné pro nanášení povlaku. V některých případech, je zapotřebí několik hodin až dokonce několik dní. Jednou výhodou způsobu podle vynálezu jsou relativně krátké časy potřebné pro nanášení povlaku. U většiny provedení se jedná o časy kratší než jedna hodina.

Zjistilo se, že všechny konverzní povlaky popsané v příkladech mají dobrou adhezi k barvám (vzorky se následně testovaly podle ASTM-2794). Adheze k barvám je podobná nebo lepší než adheze k barvám slitin potažených chromanovými konverzními povlaky. Kromě toho, alespoň výhodná provedení konverzních povlaků se podrobila adhezivním testům, jakými jsou test popsány ASTM D-3330 a BSS (Boeing Specification Support Standard) 7225. Kromě toho, konverzní povlaky podle vynálezu často zcela překonávají chromanové povlaky spadající do známého stavu techniky při testování „rázuvzdornosti“, které se provádí způsobem popsáním v BMS (Boeing Material Specification) 10-11R.

U následujících příkladů byly použity těsnící roztoky PQ Kasil #1 a PQ Kasil #2236, přičemž PQ Kasil #2236 ( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  -

3,49) je o něco více alkalický, než PO Kasil #1 ( $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O} = 3,92$ ) a má nižší poměr  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ .

#### Příklady 1 až 5

Vzorek hliníkové slitiny 2024 se otřel acetonem a následně potáhl konverzním povlakem následujícím způsobem, který zahrnoval:

- Krok 1: předběžné 10 minutové odmašťování v produktu BRULIN při teplotě 60 až 70°C;
- Krok 2: (pouze příklad 1 a 2) 5 minutové alkalické čištění v produktu RIDOLINE 53 při teplotě 60 až 70°C;
- Krok 3: deoxidace kovového povrchu za použití deoxidačních roztoků a podmínek shrnutých v tabulce 1;
- Krok 4: ponoření vyčištěného kovu do 0,2M roztoku  $\text{NaBrO}_3$  v přítomnosti 1,1M  $\text{HNO}_3$  a majícího pH nižší než 0,5 na dobu 7 minut při 20°C za účelem iniciování růstu oxidu hlinitého na povrchu kovu;
- Krok 5: ponoření do deionizované vody na 5 minut při teplotě 85°C až 90°C za účelem vytvoření husté porézní oxidové vrstvy s umělo popraskanou strukturou, (v příkladech 3,4 a 5, voda zahrnuje 0,01 hm.% povrchově aktivního činidla FC-135);

Krok 6: ponoření desky do roztoku céru obsahujícího 10 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na litr (0,023M) a majícího pH hodnotu v rozmezí od 4 do 5 na dobu 30 minut při teplotě 85 až 90°C za účelem impregnace poretí oxidové vrstvy cérovými ionty;

Krok 7: pro příklady 1, 2 a 4, ponoření potaženého vzorku do těsnícího roztoku na bázi křemičitanu draselného, který obsahuje PQ Kasil #1 v koncentraci 2,91 hm.% (0,19M) a majícího pH v rozmezí od 10,5 do 11, při 20°C na dobu 2 minut; pro příklad 3, ponoření potažené desky do roztoku PQ Kasilu # 2236 majícího koncentraci 1,8 % (0,006M  $\text{K}_2\text{O}$ /0,02M  $\text{SiO}_2$ ) při 20°C na dobu 4 minut a vysušení před konečným oplachnutím. Tento krok vede ke snížení celkové tloušťky povlaku a poskytuje povlak s hladkým povrchem.

Mezi jednotlivými kroky byl vzorek podroben 5 minutovému oplachování.

tabulka 1 uvádí deoxidační roztok použitý v kroku 3 pro příklady 1 až 4 a výsledky získané při provádění testovacího postřiku neutrální soli, vyjádřené jako „NSS“, které vyjadřují dobu, po které se na potažené slitině postřikované neutrální solí objevila důlková koroze. Je třeba uvést, že krok 5 v příkladech 3,4 a 5 se liší od tohoto kroku prováděného v ostatních příkladech tím, že použití voda obsahuje 0,01 hm.% povrchové aktivního činidla FC-135.

TABULKA I : DEOXIDAČNÍ ROZTOKY

Př..	Deoxidační roztok použitý v kroku 3	T(°C)	ISS (čas) (hodiny) kroku 3	TAFEL $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
1	Amchem #4 (deoxidační roztok na bázi chromanu,	RT*	50 (10 min)	
2	Turco WO#1 (deoxidační roztok na bázi fosforečnanu)	RT*	25 (5 min)	
3	0,03M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ a 0,8 molární $\text{H}_2\text{SO}_4$ (připravený z hydroxidu ceričitého)	RT*	168 (5 min)	20h 0,09 140h 0,05
4	0,02 molární $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ a 0,7 molární $\text{H}_2\text{SO}_4$ (připravený z undekaoxidu praseodymu)	RT*	70 (5 min)	1h 0,06 50h 0,02
5	35 gramů/litr (0,06 molárního) síranu amoniumceričitého v 5,5 HM.% (0,5 molárním) $\text{H}_2\text{SO}_4$ roztoku	RT*	70 (5 min)	20h 0,01 90h 0,03

RT\* = pokojová teplota (20 až 25°C)

Takže odolnost proti korozi v příkladu 3 daleko převyšuje odolnost proti korozi ostatních příkladů. Z toho je zřejmé, že deoxidační roztok na bázi céru použitý v kroku 3, má za následek vysokou odolnost proti korozi následně aplikovaného konverzního povlaku.

Obrázky 1 a 2 znázorňují impregnovaný oxidový povlak z příkladu 3 před ošetřením těsnicím křemičitanovým roztokem. Obrázky 3 a 5 zobrazují tento povlak po provedení konečného těsnicího kroku, ve kterém je povlak ošetřen křemičitanovým roztokem.

Kromě toho potažená slitina z příkladu 3 se podrobila testům zjišťujícím její adhezivní schopnost, které jsou popsány v ASTM D-3330 a BSSS 7225 a testu rázové houževnatosti podle BMS 10-11R.

#### Příklady 6 a 7

V těchto testech se zjišťovala závislost protikorozní odolnosti konečných potažených slitin na změnách teploty při ošetřování deoxidačním roztokem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Všechny kroky jsou shodné s příslušnými kroky v příkladu 3 s výjimkou teploty použité při ošetřování slitiny deoxidačním roztokem obsahujícím vzácné zeminy v kroku 3, která je odlišná.

TABULKA II: TEPLoty DEOXIDAČNÍHO ROZTOKU			
Příklad	T (°C)	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
6	20	168	20h 0,005 100h 0,05
7	50	60	0 h 0,02 50 h 0,007

Je zřejmé, že za příslušných podmínek použitých v příkladech 6 a 7 se s rostoucí teplotou  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  deoxidačního roztoku v kroku 3 snižuje odolnost potažené slitiny proti korozi.

Vzorek z příkladu 6 se podrobil testům zjišťujícím jeho adhezivní schopnost, které jsou popsány v ASTM D-3330 a BSSS 7225 a testu rázové houževnatosti podle BMS 10-11R.

#### Příklad 8 a 9

Teplota při ošetřování deoxidačním roztokem v kroku 3 příkladu 5 se měnila v souladu s tabulkou III

TABULKA III: TEPLoty DEOXIDAČNÍHO ROZTOKU			
Příklad	T (°C)	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
8	20	70	20h 0,01 90h 0,03
9	40	100	

Na rozdíl od trendu pozorovaného u příkladů 6 a 7, příklady 8 a 9 ukazují, že pro specifické podmínky, má zvýšení teploty amoniumceriumsulfátového deoxidačního roztoku za následek zvýšení odolnosti proti korozi.

#### Příklady 10 a 11

Kroky, ve kterých se provádí deoxidace kovového povrchu a ošetření kyselinovým roztokem obsahujícím  $\text{NaBrO}_3$  s cílem iniciovat růst oxidu. lze sloučit do kroku jediného. V souladu s tím příklady 10 a 11 zahrnují následující kroky

- Krok 1: 10 minutové odmašťování v lázni produktu BRULIN při 60 až 70°C;
- Krok 2: 5 minutové ošetření roztokem obsahujícím 1,5 hm.% (0,1 molárního)  $\text{NaBrO}_3$ , 3,4 hm.% (0,5 molárního)  $\text{HNO}_3$ , 0,5 hm.% (0,015 molárního)  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  a 3,5 hm.% (0,4 molárního)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při teplotách uvedených v tabulce IV;
- Krok 3: ponoření slitiny do deionizované/destilované vody obsahující 0,01% povrchové aktivního činidla FC-135 na dobu 5 minut při teplotě 85 až 90°C za účelem vytvoření husté porézní oxidové vrstvy s uměle popraskanou strukturou;
- Krok 6: ponoření slitiny do roztoku ceru obsahujícího 10 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na litr na dobu 30 minut při teplotě 85 až 90°C za účelem impregnace porézní oxidové vrstvy cérovými ionty;
- Krok 7: ponoření potaženého vzorku do těsnicích roztoku na bázi křemičitanu draselného, který obsahuje PQ Kasil # 2236 majícího koncentraci 1,8 hm.% při pokojové teplotě na dobu 2 minut, které má za následek snížení celkové tloušťky povlaku a vytvoření povlaku s hladkým povrchem.

TABULKA IV: TEPLOTY $Ce(SO_4)_2/NaBrO_3$ ROZTOKU			
Příklad	T (°C)	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr}$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )
10	20	168	0h 0,04 120h 0,07
11	40	168	0h 0,03 120h 0,10

příklady 10 a 11 ukazují, že za určitých specifických podmínek zvyšování teploty kombinovaného deoxidačního a růst oxidu iniciujícího roztoku neovlivňuje odolnost proti korozi.

#### Příklady 12 a 15

Deska z hliníkové slitiny 2024 se vyčistila a následně potáhla konverzním povlakem za použití postupu, který obsahuje následující kroky:

- Krok 1: 15 minutové odmašťování desky ze slitiny 2024 ve výparech trichloroethanu;
- Krok 2: ponoření do roztoku 35 hm.% (5,5 molární)  $HNO_3$ /0,96 hm.% (0,48 molární) kyseliny fluorovodíkové na jednu minutu při pokojové teplotě;
- Krok 3: alkalické čištění v roztoku 2,5 hm.% (0,6 molárního) NaOH při 35 až 40°C;

- Krok 4: ponoření do roztoku 35 hm % (5,5 molární)  $\text{HNO}_3$ /0,96 hm.% (0,48 molární) kyseliny fluorovodíkové na jednu minutu při pokojové teplotě
- Krok 5: 7 minutové ošetřování roztokem  $\text{NaBrO}_3$  s dodatečnou  $\text{HNO}_3$  za podmínek uvedených v tabulce V.
- Krok 6: 5 minutové ponoření do vody při teplotě 85 až 90°C;
- Krok 7: ponoření do vodného roztoku  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  při koncentraci 10 g/l (0,023 molární) při teplotě 85 až 90°C na dobu 30 minut.
- Krok 8: utěšňování v roztoku křemičitanu draselného obsahujícího PQ Kasil #1 v koncentraci 2,91 % (0,19M) při pokojové teplotě po dobu 2 minut;

Po provedení všech výše popsanych kroků následovalo 5 minutové oplachování vodou.

TABULKA V: PODMÍNKY OŠETŘENÍ ROZTOKEM $\text{NaBrO}_3$ POUŽITÝM V KROKU 5				
Příklad	T (°C)	koncentrace $\text{HNO}_3$	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{\text{corr}}(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
12	20	7% (1,1M)	40	70h 0,02 140h 0,03
13	50	7% (1,1M)	20	0h 0,20 50h 0,05
14	20	21% (3,3M)	100	0h 0,02 50h 0,06

TABULKA V: PODMÍNKY OŠETŘENÍ ROZTOKEM  $\text{NaBrO}_3$  POUŽITÝM V KROKU 5

Příklad	T (°C)	koncentrace NSS		TAFEL
		$\text{HNO}_3$	(hodiny)	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
15	20	42% (6,7M)	20	0h 1,75
				50h 0,50

Příklady 12 až 15 ukazují, že určitého zlepšení v odolnosti proti korozi lze dosáhnout zvýšením koncentrace  $\text{HNO}_3$  na 21% v kroku, ve kterém se iniciuje růst oxidu. Nicméně při koncentracích  $\text{HNO}_3$  v rozmezí od 21% do 42% se odolnost proti korozi snižuje. Kromě toho příklady 12 a 13 naznačují, že v přítomnosti nízkých koncentrací  $\text{HNO}_3$  zvýšení teploty roztoku obsahujícího  $\text{NaBrO}_3$  vede ke snížení odolnosti potažené slitiny proti korozi.

#### Příklady 16 a 17

V těchto příkladech se použil stejný postup jako v předcházejících příkladech 12 až 15 s tou výjimkou, že se vynechal krok 4 a v kroku 5 se deska ponořila do 0,1M roztoku diamoniumceriumhexanitratu s přidáním 1,1% (0,10 molární)  $\text{HNO}_3$  na doby uvedené v tabulce VI.

TABULKA VI: DOBA OŠETŘENÍ ROZTOKEM $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ A $\text{HNO}_3$			
Příklad	Čas (min.)	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
16	1	30	0h 0,20 100h 0,20 120h 0,04
17	7	40	90h 0,04 120h 0,05

Tyto příklady ukazují, že prodloužením doby ošetření roztokem  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  se zlepšila odolnost proti korozi.

#### Příklady 18 a 19

V příkladech 18 a 19 se použily opět stejné kroky jako u příkladů 12 až 15 s tou výjimkou, že se v kroku 6 deska ponořila do  $\text{H}_2\text{O}$  při 85 až 90°C na doby uvedené v tabulce VII. Všechny ostatní kroky zůstali stejné jako u jmenovaných příkladů s výjimkou kroku 5, ve kterém se ošetření  $\text{NaBrO}_3$  provádělo při 50°C a roztok obsahoval 7% (1,1M)  $\text{HNO}_3$ .

TABULKA VII: DOBA OŠETŘENÍ VODOU			
Příklad	Čas (min.)	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
18	2,5	40	0h 0,08 20h 0,02 50h 0,02
19	5	40	

Srovnání příkladů 18 a 19 ukazuje, že za těchto specifických podmínek prodloužení doby ošetřování vodou a roztokem povrchově aktivního činidla v kroku 5 má pouze malý vliv na odolnost proti korozi.

#### Příklady 20 až 22

V kroku 6 u příkladu 13 se provedou změny spočívající v tom, že se slitina ponoří do vody s dusičnanem draselným, který se do vody přidá v koncentracích uvedených v tabulce VIII, při teplotě 85 až 90°C na dobu 5 minut. Všechny ostatní kroky zůstanou shodné s příkladem 13.

TABULKA VIII: KONCENTRACE $\text{KNO}_3$			
Příklad	Koncentrace (molární) $\text{KNO}_3$	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
20	0,05	20	20h 0,01 230h 1,80
21	0,5	20	20h 0,50 230h 0,30
22	1,0	10	0h 0,40 40h 0,07

Příklady 20 až 22 demonstrují to, že za specifických podmínek těchto příkladů, lze  $\text{KNO}_3$  přidat do vody použité při ošetření v kroku 6 bez nežádoucího ovlivnění odolnosti proti korozi. Nicméně příklad 22 naznačuje, že při koncentraci vyšší než je 0,5 molární koncentrace  $\text{KNO}_3$  odolnost proti korozi klesá. Tato hodnota bude však jiná, pokud se ostatní parametry

prováděného procesu změni, například pokud se změni koncentrace  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v kroku 7, viz příklady 42 až 44.

#### Příklady 23 až 24

Příklady 23 a 24 zahrnují shodné kroky s příklady 20 až 22 s výjimkou toho, že namísto  $\text{KNO}_3$  se do vody v kroku 6 přidá povrchové aktivní činidlo. Povrchové aktivním činidlem je fluorochemické povrchové aktivní činidlo komerčně dostupné pod obchodním označením FLUORAD FC-135. Koncentrace FC 135 a údaje týkající se odolnosti proti korozi jsou shrnuty v níže uvedené tabulce IX.

TABULKA IX: KONCENTRACE FC-135			
Příklad	Koncentrace FC-135	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{\text{corr}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
23	0,001%	25	1h 0,10 20h 0,08
24	0,02%	30	20h 0,09 70h 0,10 160h 0,20

Příklady 23 a 24 ukazují, že za podmínek specifických pro ten to příklad zvýšení koncentrace povrchové aktivního činidla ve vodě použité v kroku 6 neovlivní podstatným způsobem odolnost proti korozi.

Příklad 25

V příkladu 25 se namísto dusičnanu draselného přidá do vody použití v kroku 6 oktahydrat síranu ceritahé v koncentraci 20 g/l (0,028 molární), přičemž všechny ostatní kroky jsou shodné s odpovídajícími kroky příkladu 20 až 22.

TABULKA X: PŘIDANÍ $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$			
Příklad	Koncentrace $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr} (\mu A \cdot cm^{-2})$
25	20 g/l (0,028 molární)	20	0h 0,30 20h 0,05 70h 0,60

Při použití podmínek specifických pro tento příklad nedošlo při nahrazení  $KNO_3$  sloučeninou  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  v kroku 6 k žádným zřetelným změnám odolnosti proti korozi v porovnání s příklady 20 a 21.

Příklady 26 až 31

Při provádění těchto příkladů se použily shodné kroky jako v příkladu 3 s výjimkou kroku 5, ve kterém se voda nahradila roztoky uvedenými podrobně v tabulce XI a tyto roztoky neobsahovaly, není-li to uvedeno konkrétně v tabulce XI, povrchové aktivní činidlo.

TABULKA XI: SLOŽENÍ ROZTOKU V KROKU 5			
Příklad	Roztok	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr} (\mu A \cdot cm^{-2})$
26	0,1% (0,01M) $NH_4OAc$	10	0h 0,30 80h 0,03
27	0,1% (0,01M) $NH_4OAc$ +0,01% FC-135	20	0h 0,40 70h 0,02
28	0,001M $NH_4OH$	168	0h 0,05 30h 0,05
29	0,001M ( $NH_4$ ) $NO_3$	45	20h 0,02 140h 0,04
30	0,001M ( $NH_4$ ) $_2CO_3$	85	20h 0,10 140h 0,02
31	0,001M $Na_2CO_3$	40	20h 0,04 100h 0,04

Výsledky ukazují, že nahrazení vody a roztoku povrchově aktivního činidla v kroku 5 příkladu 3 roztoky definovanými v příkladech 26, 27, 29, 30 a 31 neposkytuje povlaky s tak dobrou odolností proti korozi jako v příkladu 3, ale stále poskytuje povlaky, které mají podstatně lepší odolnost proti korozi než holý kov podmínek specifických pro tyto příklady. Avšak při změně koncentrace těchto roztoků lze dosáhnout i odlišných odolností proti korozi. Příklad 28, ve kterém se roztok vody a povrchově aktivního činidla nahradil 0,001M roztokem  $NH_4OH$ , vykazuje podobné hodnoty odolnosti proti korozi jako vzorek v příkladu 3.

## Příklady 32 až 38

U těchto příkladů se použily shodně kroky jako v příkladech 20 až 22 s výjimkou toho, že se koncentrace  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v kroku 7 měnila podle hodnot uvedených v tabulce. K ní a v kroku 6 se do vody nepřidal  $\text{KNO}_3$ .

TABULKA XII: koncentrace $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
Příklad	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/l) (molární)	pH	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{\text{corr}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
32	0,1 $2,3 \times 10^{-4}$	5,05	40	20h 0,008 90h 0,10
33	0,5 $1,15 \times 10^{-3}$	4,90	60	0h 0,03 90h 0,08
34	1,0 $2,3 \times 10^{-3}$	4,75	20	0h 0,03 90h 0,20
35	5,0 0,012	4,55	50	0h 0,07 20h 0,03 120h 0,10
36	10,0 0,023	4,45	80	0h 0,06 20h 0,04 100h 0,04
37	20,0 0,046	4,00	50	0h 0,50 20h 0,10 120h 0,40
38	40,0 0,092	3,75	50	0h 0,40 120h 0,03

Příklady 32 až 38 ukazují, že zvýšením koncentrace  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  za podmínek specifických pro tyto příklady se

dosáhne obecného zvýšení odolnosti proti korozi. Je třeba uvést, že pH se pohybuje od 5,05 do 3,75. Nicméně je zřejmé, že maximální finanční efektivnosti se dosáhne v případě, že se koncentrace  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bude pohybovat mezi 10 g/l a 20 g/l. V případě změny dalších parametrů v tomto procesu by mohla být ekonomicky efektivní i vyšší koncentrace.

#### Příklady 39 až 41

Do roztoku  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se přidal dodatečný dusičnan a příklady se prováděly postupem, který zahrnuje následující kroky:

- Krok 1: 15 minutové odmašťování desky z hliníkové slitiny 2024 parou v trichloroethanových výparech;
- Krok 2: 7 minutové ošetření v  $\text{NaBrO}_3$  při 50°C;
- Krok 3: ponoření do vody při teplotě 85 až 90°C na dobu 5 minut;
- Krok 4: ponoření do roztoku  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  při koncentraci 10 g/l (0,023 molární), který obsahuje 1,0M dodatečný dusičnan, jak specifikuje tabulka XIII, při teplotě 85 až 90°C na dobu 30 minut;
- Krok 5: 2 minutové utěsnění v roztoku křemičitanu draselného, který obsahuje PQ Kasil #1 v koncentraci 2,91% (0,19M) a obsahuje 0,001% aniontového fluorochemického povrchově aktivního činidla FC-99, při pokojové teplotě.

Desky se po každém kroku oplachují 5 minut vodou.

TABULKA XIII: PŘIDÁNÍ DODATEČNÉHO DUSIČNANU				
Příklad	Druhy dusičnanů	pH	NSS	TAFEL $i_{corr}(\mu A \cdot cm^{-2})$
39	$KNO_3$	4,5-5,0	50	0h 0,04 50h 0,01 70h 0,01
40	$LiNO_3$	4,40	40	20h 0,05 50h 0,03 70h 0,02 90h 0,03
41	$NH_4NO_3$	3,75	30	20h 0,02 40h 0,02 70h 0,01 140h 0,02

Příklady 39 až 41 ukazují, že při podmínkách specifických pro tyto příklady dochází k celkovému zvýšení odolnosti proti korozi, které je nejnižší u přidání  $NH_4NO_3$ , vyšší u přidání  $LiNO_3$  a nejvyšší u přidání  $KNO_3$  do vzacne zeminy těsnícího roztoku. Je třeba upozornit na odpovídající zvýšení pH hodnoty tohoto těsnícího roztoku.

#### Příklady 42 až 44

Dodatečný dusičnan může být přidán do lázně  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  v koncentraci ceru nižší než v příkladech 20 až 22. Všechny kroky v příkladech 42 až 44 jsou shodné s odpovídajícími kroky v příkladech 20 až 22, s výjimkou toho, že v

odpovídajícími kroky v příkladech 20 až 22, s výjimkou toho, že v kroku 6 roztok neobsahuje  $\text{KNO}_3$ , a v kroku 7 roztok obsahuje  $1\text{M KNO}_3$  a koncentrace céru jsou uvedeny v tabulce XIV.

TABULKA XIV : KONCENTRACE  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Příklad	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		pH	NSS	TAFEL $i_{\text{corr}}(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
	(g/l)	(molární)			
42	0,1	$2,3 \times 10^{-4}$	5,30	60	0h 0,02
					70h 0,04
					120h 0,02
43	0,5	$1,15 \times 10^{-3}$	5,15	60	20h 0,03
					90h 0,02
44	1,0	$2,3 \times 10^{-3}$	5,05	40	20h 0,20
					90h 0,05

Příklady 42 až 44 ukazují, že za podmínek specifických pro tyto příklady začíná odolnost proti korozi klesat při koncentraci  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v rozmezí mezi 0,5 a 1,0 g/l.

#### Příklad 45

Kroky v příkladu 45 jsou shodné s kroky v příkladu 39 s výjimkou toho, že se v kroku 4 přidá do roztoku  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v přítomnosti  $1\text{M KNO}_3$  0,005 hm.% kationtového fluorochemického povrchové aktivního činidla FC-135 (Fluorad) a v kroku 5 se roztok křemičitanu ohřeje na  $50^\circ\text{C}$  a slitina se do něj ponoří na 2 minuty. Odpovídající pH hodnota roztoku  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  byla 4,75. Výše popsaná změna podmínek (mezi příkladem 39 a 45) neměla nežádoucí vliv na odolnost proti korozi.

Příklad	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
45	50	0h 0,70
		20h 0,04
		50h 0,03
		70h 0,04

#### Příklad 46

Krok 7 v příkladu 13 se modifikoval tak, že se  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nahradil  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  v koncentraci 20 g/l (0,028 molární). Hodnota pH roztoku těsnicino vzacne zeminy byla 3,15. Všechny ostatní kroky byly shodné s kroky v příkladu 13. Výše popsaná změna podmínek (mezi příkladem 13 a 46) neměla nežádoucí vliv na odolnost proti korozi.

Příklad	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
46	20	20h 0,70
		70h 0,04
		170h 0,07

#### Příklady 47 a 48

Krok 7 v příkladu 13 se opět modifikoval přidáním fluoridových iontů do lázně  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v koncentracích specifikovaných v tabulce XV, a ponořením desky do lázně pouze na 15 minut. Všechny ostatní kroky byly shodné s kroky v příkladu 13.

Druhy fluoridu	pH	Koncentrace (molární)	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr}(\mu A \cdot cm^{-2})$
47	$MgF_2$	0,001	5	0h 0,10 100h 0,02 120h 0,06
48	NaF	0,002	15	

Ukázalo se, že za těchto specifických podmínek přidání fluoridových druhů do roztoku těsnícího vzácné zeminy ovlivňuje nežádoucím způsobem odolnost proti korozi.

#### Příklady 49 až 50

V kroku 6 příkladu 3 se  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  nahradilo  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  v koncentraci 10 g/l (0,02 molární). Všechny ostatní kroky byly shodné s kroky v příkladu 3 s výjimkou příkladu 50, ve kterém krok 3 zahrnuje předběžné ošetření roztokem obsahujícím praseodym, jako krok 3 v příkladu 4.

Příklad	Roztok předběžného ošetření	Koncentrace $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (g/l) (molární)	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr}(\mu A \cdot cm^{-2})$
49	Cér	10 0,02	60	0h 0,05 120h 0,06
50	Praseodym	10 0,02	30	2h 0,07 90h 0,04

Tyto příklady ukazují, že za daných podmínek, předběžné ošetření deoxidačním roztokem obsahujícím cín poskytuje lepší odolnost proti korozi než předběžné ošetření deoxidačním roztokem obsahujícím praseodym. Kromě toho provedení příkladu 49 s příkladem 3 ukazuje, že lepší odolnost proti korozi se dosáhne, pokud se v 6. kroku použije roztok obsahující cín a nikoliv roztok obsahující praseodym. Nicméně při změně ostatních parametrů procesu je možné dosáhnout odlišných výsledků.

### Příklady 51 až 53

Příklady 51 až 53 ilustrují změnu koncentrace křemičitanu v těsnicím roztoku na bázi křemičitanu draselného

Krok 1 až 6 jsou shodné s odpovídajícími kroky v příkladu 1 s tou výjimkou, že v kroku 3 je deoxidačním roztokem roztok předošetrující vzácné zeminy popsány v kroku 3 příkladu 3 a v kroku 5 vodní lázeň obsahuje 0,01% povrchové aktivního činidla FC-135.

Krok 7 zahrnuje utěsňování roztokem křemičitanu draselného, PQ Kasil #2236, při pokojové teplotě po dobu 4 minut při koncentracích specifikovaných v tabulce XVII.

TABULKA XVII: KONCENTRACE KŘEMIČITANU				
Příklad	Koncentrace křemičitanu hm. %	pH	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr}(\mu A \cdot cm^{-2})$
51	1,8	10,9	220	0h 0,04 110h 0,08

52	3,6	11	200	20h 0,02 110h 0,01
53	5,4	11	60	20h 0,006 110h 0,01

Příklady 51 až 53 jasně ilustrují zlepšenou odolnost proti korozi při koncentracích křemičitanu nižších než přibližně 3,6 hm.%. Pro specifické podmínky těchto příkladů platí, že se odolnost proti korozi znatelně snižuje při koncentracích křemičitanu v křemičitanovém těsnicím roztoku, které se pohybují v rozmezí od 3,6 hm% do 5,4 hm.%. Toto rozmezí koncentrace křemičitanu může proto představovat maximálně ekonomicky výhodnou koncentraci křemičitanu. Nicméně pokud se změní i ostatní provozní parametry, může se ekonomicky výhodná koncentrace křemičitanu posunout směrem nahoru.

#### Příklady 54 až 56

Příklady 54 až 56 ilustrují změnu teploty křemičitanového těsnicího roztoku.

Krok 1: 15 minutové odmašťování slitiny 2024 parou v trichloroethanu;

Krok 2: 30 minutové ošetřování roztokem obsahujícím 10 g/l (0,023 molárním)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 1M  $\text{KNO}_3$  při 85 až 90°C;

Krok 3: utésňování v 2,91% křemičitanu draselném, PQ Kasil #1 po dobu 2 minut při teplotách specifikovaných v tabulce XVIII.

TABULKA XVIII: TEPLOTA KŘEMIČITANOVÉHO ROZTOKU			
Příklad	T(°C)	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{cor}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
54	30	50	0h 0,40 20h 0,10 100h 0,06
55	50	50	0h 0,30 20h 0,09 100h 0,03
56	75	50	0h 0,40 20h 0,08 100h 0,04

Příklady 54 až 56 ukazují, že pro podmínky specifické pro tyto příklady platí, že změna teploty křemičitanového těsnicího roztoku neovlivňuje odolnost proti korozi.

#### Příklad 57

Namísto křemičitanu draselného může těsnicí roztok obsahovat křemičitan sodný.

Kroky 1 až 4 jsou shodné s krokem 1 až 4 příkladu 39.

Krok 5 zahrnuje utésňování v roztoku křemičitanu sodného, jehož koncentrace je 36 g/l (0,3 molární) při 50°C po dobu 10 minut, přičemž hodnota pH tohoto roztoku byla přibližně 11. Mezi jednotlivými kroky se provádělo vždy 5 minutové oplachování vodou.

Porovnání příkladu 57 s příkladem 57 ukázalo, že pro podmínky specifické pro tyto příklady platí, že nahrazení roztoku křemičitanu draselného roztokem křemičitanu sodného má za následek mírné snížení odolnosti proti korozi. Nicméně při změně ostatních provozních parametrů lze dosáhnout odlišného výsledku.

TABULKA XIX: TĚSNÍCÍ ROZTOK OBSAHUJÍCÍ KŘEMIČITAN SODNÝ		
Příklad	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{corr}(\mu A \cdot cm^{-2})$
57	40	20h 0,04
		40h 0,02
		70h 0,01
		140h 0,02
		160h 0,008

#### Příklady 58 až 61

Příklady 58 až 61 reprezentují použití dalších typů těsnících roztoků.

Krok 1: vodné odmaštění slitiny 2024 v Brulinu při 60 až 70°C trvajici 10 minut;

Krok 2: ponoření do roztoku 35 hm.% (7,9 molární)  $\text{HNO}_3$  a 0,96 hm.% (0,48 molární) kyseliny fluorovodíkové na jednu minutu při teplotě okolí,

Krok 3: alkalické čištění v 2,5% (0,6 molárním) roztoku  $\text{NaOH}$  při pokojové teplotě;

Krok 4: 7 minutové ošetření v roztoku  $\text{NaBrO}_3$  při pokojové teplotě;

Krok 5: ponoření do  $\text{H}_2\text{O}$  na pět minut při teplotě 85 až 90°C;

Krok 6: ponoření do roztoku  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  majícího koncentraci 10 g/l (0,023 molární) při teplotě 85 až 90°C po dobu 30 minut;

Krok 7: ošetření těsnicemi roztoky specifikovanými v tabulce XX.

Mezi jednotlivými kroky se provádí vždy 5 minutové opláchnutí.

TABULKA XX: TĚSNÍCÍ ROZTOKY				
Příklad	Těsnicí roztok	pH	NSS (hodiny)	TAFEL $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
58	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24 g/l; 0,10 molární), $\text{MnSO}_4$	5,55	30	0h 0,01 30h 0,07

	(12 g/l; 0,08 molární), NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (30 g/l; 0,38 molární)			
59	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (13,3 g/l; 0,21 molární) CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (6,6 g/l; 0,02 molární) CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (6,6 g/l; 0,09 molární)	6 15	30	0h 0,02 30h 0,40
60	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (6,6 g/l; 0,02 molární), NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> (1,3 g/l; 0,01 molární), H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (13,2g/l; 0,21 molární)	5,55	80	0h 0,01 30h 0,01
61	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (7,9g/l; 0,13 molární), Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (7,9g/l; 0,02 molární), NaNO <sub>2</sub> (7,9g/l; 0,11 molární), NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> (1,3g/l; 0,01 molární)	přibližné 8	30	0h 0,02 20h 0,03

Všechny těsnící roztoky poskytly přijatelnou odolnost proti korozi. Nicméně za podmínek specifických pro příklady 58 až 61 poskytli nejlepší odolnost proti korozi roztok definovaný v příkladu 60.

Příklady 62 až 64

Změnu typu oxidačního činidla použitého pro iniciaci růstu oxidu hlinitého ilustrují následující příklady

- Krok 1: 10 minutové alkalické čištění slitiny 2024 v Brulinu při 60 až 70°C;
- Krok 2: deoxidace v roztoku předošetrujícím vzácné zeminy připraveném z hydroxidu ceričitého, který obsahuje 0,03 molární koncentraci  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  a 0,8 molární koncentraci  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , přičemž samotná deoxidace zahrnuje ponoření slitiny 2024 do roztoku předošetrujícího vzácné zeminy na 5 minut při teplotě 20°C;
- Krok 3: ponoření do roztoku obsahujícího oxidační činidlo v přítomnosti 7% (1,1M)  $\text{HNO}_3$  specifikované v níže uvedené tabulce XXI na dobu 7 minut při teplotě 20°C;
- Krok 4: ponoření do  $\text{H}_2\text{O}$  obsahující 0,01% povrchové aktivního činidla FC-135 při teplotě 85 až 90°C na 5 minut;
- Krok 5: ponoření do  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  při koncentraci 10 g/l (0,023 molární) při 85 až 90°C na dobu 30 minut; a
- Krok 6: utěsňování v roztoku 1,8% křemičitanu draselného (PQ Kasil #2236) při pokojové teplotě po dobu 4 minut.

Mezi jednotlivými kroky následuje vždy 5 minutové oplachování.

TABULKA XXI: TYPY OXIDAČNÍCH ČINIDEL				
Příklad	Typ oxidačního čínidla	Koncentrace oxidačního čínidla (molární)	pH	NSS (hodiny) (přibližně)
62	NaBrO <sub>3</sub>	0,2	<1	100
63	KBrO <sub>3</sub>	0,2	<1	90
64	KClO <sub>3</sub>	0,15	<1	90

Příklady 62 až 64 naznačují, že alespoň pro podmínky specifické pro tyto příklady platí, že použití NaBrO<sub>3</sub> pro iniciaci růstu oxidu poskytuje lepší odolnost proti korozi než použití KBrO<sub>3</sub> nebo KClO<sub>3</sub>. Nicméně, pokud se změní i ostatní provozní parametry, se může dosáhnout odlišných výsledků.

#### Příklady 65 a 66

Příklady 65 a 66 ilustrují změnu teploty roztoku deoxidujícího vzácné zeminy.

Krok 1: 10 minutové alkalické čištění slitiny 2024 v Brulinu při 60 až 70°C;

Krok 2: deoxidace v roztoku předošetřujícím vzácné zeminy připraveném z hydroxidu ceričitého, který obsahuje 0,1M Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, přičemž samotná deoxidace zahrnuje ponoření slitiny 2024 do roztoku předošetřujícího vzácné zeminy na 5 minut při teplotách specifikovaných v tabulce XXII;

předošetřujícího vzácné zeminy na 5 minut při teplotách specifikovaných v tabulce XXII;

Krok 3: ponoření do  $\text{NaBrO}_3$  na dobu 7 minut při teplotě  $20^\circ\text{C}$ ;

Krok 4: ponoření do  $\text{H}_2\text{O}$  obsahující 0,01% povrchové aktivního činidla FC-135 při teplotě  $85$  až  $90^\circ\text{C}$  na 5 minut;

Krok 5: ponoření do  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  při koncentraci 10 g/l (0,023 molární) při  $85$  až  $90^\circ\text{C}$  na dobu 30 minut; a

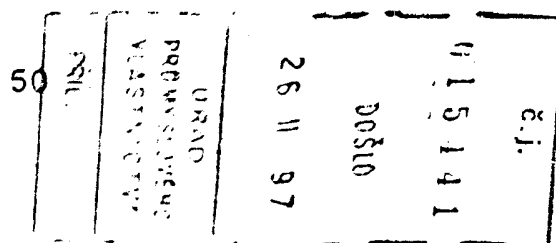
Krok 6: utésňování v roztoku 1,8% křemičitanu draselného (PQ Kasil #2236) při pokojové teplotě po dobu 4 minut.

Mezi jednotlivými kroky následuje vždy 5 minutové oplachování.

TABULKA XXII: TEPLOTA DEOXIDAČNÍHO ROZTOKU		
Příklad	Teplota ( $^\circ\text{C}$ )	NSS (hodiny)
65	20	100
66	40	100

Příklady 65 a 66 ukazují, že pro podmínky specifické pro tyto dva příklady platí, že změna teploty deoxidačního roztoku neovlivňuje odolnost proti korozi.

V závěru je třeba uvést, že výše popsané příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.



## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob tvorby konverzního povlaku na povrchu kovu, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje:

    uvedení kovu do kontaktu s kyselinovým roztokem obsahujícím oxidační činidlo iniciujícím růst buněčné struktury kovového oxidu na povrchu kovu;

    uvedení kovu do kontaktu s vodou a udržení kovu v tomto kontaktu po dobu dostatečnou pro zahuštění oxidu a vytvoření vrstvy obsahující kovový oxid mající požadovanou tloušťku; a

    ošetření kovu jedním nebo několika prvky vzácných zemin impregnujících a v podstatě utěsňujících kovový oxid.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že kovem je hliník nebo slitina obsahující hliník.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným oxidačním činidlem je kovový halogenát, kovový persíran, dusičnan,  $H_2O_2$  nebo  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ .

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m , že uvedený kovový halogenát se zvolí ze skupiny zahrnující  $NaBrO_3$ ,  $KBrO_3$  a  $KClO_3$ .

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e n ý tím , že uvedeným povrchové aktivním činidlem je  $\text{NaBrO}_3$ .

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e n ý tím , že uvedený kyselinový roztok obsahuje  $\text{HNO}_3$ .

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý tím , že koncentrace  $\text{HNO}_3$  je až 1,6 molární.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č e n ý tím , že koncentrace uvedeného oxidačního činidla v kyselinovém roztoku je až 10 hm.% (0,67M).

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č e n ý tím , že koncentrace uvedeného oxidačního činidla v kyselinovém roztoku je až 0,2M.

10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, v y z n a č e n ý tím , že pH uvedeného kyselinového roztoku je menší než 1.

11. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, v y z n a č e n ý tím , že pH uvedeného kyselinového roztoku je menší než 0,5.

12. Způsob podle některého z nároků 1 až 11, v y z n a č e n ý tím , že teplota uvedeného kyselinového roztoku je 50°C nebo nižší.

13. Způsob podle některého z nároků 1 až 11, v y z n a č e n ý tím , že teplotou uvedeného kyselinového roztoku je teplota okolí, například od 10°C do 30°C.

14. Způsob podle některého z nároků 1 až 13, v y z n a č e n ý tím , že dále zahrnuje krok, ve kterém se povrch kovu ošetří deoxidačním roztokem.

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č e n ý tím , že deoxidační roztok obsahuje jeden nebo více iontů známých zemin.

16. Způsob podle nároku 15, v y z n a č e n ý tím , že uvedený deoxidační roztok obsahuje hydroxid ceričitý, síran ceričitý nebo síran amoniumceričitý rozpuštěný v roztoku minerální kyseliny.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č e n ý tím , že uvedený deoxidační roztok obsahuje síran ceričitý rozpuštěný v roztoku kyseliny sírové a kyseliny dusičné.

18. Způsob podle některého z nároků 14 až 17, v y z n a č e n ý t í m , že ošetření deoxidačním roztokem předchází uvedení kovu do kontaktu se zmiňeným kyselinovým roztokem.

19. Způsob podle některého z předcházejících nároků 14 až 17, v y z n a č e n ý t í m , že deoxidace povrchu kovu probíhá současně s uvedením kovu do kontaktu se zmiňeným kyselinovým roztokem uvedením povrchu kovu do kontaktu s jediným roztokem obsahujícím kombinaci kyselinového roztoku obsahujícího oxidační činidlo a deoxidačního roztoku.

20. Způsob podle některého z nároků 1 až 19, v y z n a č e n ý t í m , že uvedení kovu do kontaktu s vodou zahrnuje uvedení kovu do kontaktu s deionizovanou a/nebo destilovanou vodou.

21. Způsob podle některého z nároků 1 až 20, v y z n a č e n ý t í m , že teplota uvedené vody je 80 až 90°C.

22. Způsob podle některého z nároků 1 až 21, v y z n a č e n ý t í m , že uvedená voda obsahuje povrchově aktivní činidlo.

23. Způsob podle některého z nároků 1 až 22, v y z n a č e n ý t í m , že voda dále obsahuje jedno nebo několik aditiv zvolených ze skupiny zahrnující dusičnanové sloučeniny, například dusičnan draselný, oktahydrát síranu céritého, roztoky

amoniaku a jeho soli, například  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $\text{NH}_4\text{HfO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a uhličitan sodný.

24. Způsob podle nároku 23, v y z n a č e n ý t í m , že uvedené jedno nebo několik aditiv zahrnuje  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

25. Způsob podle některého z nároků 1 až 24, v y z n a č e n ý t í m , že uvedený prvek vzácné zeminy je poskytnut vodným roztokem obsahujícím ionty vzácných zemin ve formě soli vzácné zeminy zvolené ze skupiny zahrnující  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , rozpuštěné ve vodě.

26. Způsob podle nároku 25, v y z n a č e n ý t í m , že zahušťování oxidu a impregnace prvkem vzácné zeminy probíhá v podstatě současně ošetřením kovu vodným roztokem obsahujícím ionty vzácných zemin, ve kterém vodná složka poskytuje vodu potřebnou pro zahuštění vrstvy kovového oxidu a ionty vzácných zemin impregnují kovový oxid.

27. Způsob podle nároků 25 nebo 26, v y z n a č e n ý t í m , že sůl vzácné zeminy představuje  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

28. Způsob podle některého z nároků 25 až 27, v y z n a č e n ý t í m , že koncentrace uvedené soli vzácné zeminy ve vodném roztoku obsahujícím ionty vzácných zemin je až 50 g/l (0,12 molární).

29. Způsob podle některého z nároků 25 až 27, v y z n a č e-  
n ý t í m , že koncentrace uvedené soli vzácné zeminy ve vodném  
roztoku obsahujícím prvek vzácných zemin se pohybuje od 0,1 g/l  
do 40 g/l ( $2,3 \times 10^{-4}$  až 0,09 molární).

• 30. Způsob podle některého z nároků 25 až 29, v y z n a č e-  
n ý t í m , že pH vodného roztoku obsahujícího iont vzácné  
zeminy je kyselé nebo neutrální.

31. Způsob podle některého z nároků 25 až 29, v y z n a č e-  
n ý t í m , že pH vodného roztoku obsahujícího iont vzácné  
zeminy se pohybuje v rozmezí od 3 do 5,5.

32. Způsob podle některého z nároků 25 až 30, v y z n a č e-  
n ý t í m , že pH vodného roztoku obsahujícího iont vzácné  
zeminy se pohybuje v rozmezí od 4 do 5.

• 33. Způsob podle některého z nároků 25 až 31, v y z n a č e-  
n ý t í m , že se teplota vodného roztoku obsahujícího iont  
vzácné zeminy pohybuje v rozmezí od 70°C do 100°C.

• 34. Způsob podle některého z nároků 25 až 31, v y z n a č e-  
n ý t í m , že se teplota vodného roztoku obsahujícího iont  
vzácné zeminy pohybuje v rozmezí od 85°C do 100°C.

35. Způsob podle některého z nároku 25 až 31, v y z n a č e n ý t í m , že se teplota vodného roztoku obsahujícího iont vzácné zeminy pohybuje v rozmezí od 85°C do 90°C.

36. Způsob podle některého z nároku 25 až 35, v y z n a č e n ý t í m , že vodný roztok obsahující iont vzácné zeminy dále obsahuje jednu nebo několik složek zvolených ze skupiny zahrnující dusičnanové ionty, fluoridové ionty a povrchově aktivní činidla.

37. Způsob podle některého z nároků 25 až 35, v y z n a č e n ý t í m , že vodný roztok obsahující iont vzácné zeminy obsahuje další dusičnanové ionty přidané jako  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$  nebo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nebo jako jejich kombinace.

38. Způsob podle nároku 36 nebo 37, v y z n a č e n ý t í m , že koncentrace dusičnanových iontů je 2,0 molární nebo nižší.

39. Způsob podle některého z nároků 1 až 38, v y z n a č e n ý t í m , že dále zahrnuje uvedení kovu do kontaktu s těsnícím roztokem, který vytvoří na oxidové vrstvě impregnované vzácnými zeminami povrchovou vrstvu.

40. Způsob podle nároku 39, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným těsnícím roztokem je anorganický těsnící roztok.

41. Způsob podle nároku 39 nebo 40, v y z n a č e n ý t í m , že uvedený těsnicí roztok obsahuje oxidační činidlo.

42. Způsob podle některého z nároků 39 až 41, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným těsnicím roztokem je roztok na bázi alkalického kovu.

43. Způsob podle nároku 42, v y z n a č e n ý t í m , že uvedeným těsnicím roztokem je roztok křemičitanu draselného.

44. Způsob podle některého z nároků 1 až 43, v y z n a č e n ý t í m , že po každém provedeném kroku následuje opláchnutí vodou.

45. Způsob tvorby konverzního povlaku na povrchu kovu, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje:

• uvedení kovu do kontaktu s kyselinovým roztokem obsahujícím oxidační činidlo iniciujícím růst buněčné struktury kovového oxidu na povrchu kovu;

• uvedení kovu do kontaktu s vodou a udržení kovu v tomto kontaktu po dobu dostatečnou pro zahuštění oxidu a vytvoření vrstvy obsahující kovový oxid mající požadovanou tloušťku; a

• uvedení kovu do kontaktu s vodným roztokem obsahujícím prvek vzácné zeminy impregnující a v podstatě utěsňujících vrstvu obsahující kovový oxid.

46. Kov potažený konverzním povlakem vytvořeným způsobem podle některého z nároků 1 až 45.

47. Kov potažený konverzním povlakem, v y z n a ě n ý t í m , že konverzní povlak tvoří vrstva obsahující kovový oxid, která je impregnována jedním nebo několika prvky vzácných zemin.

48. Kov potažený konverzním povlakem podle nároku 46 nebo 47, v y z n a ě n ý t í m , že uvedeným kovem je kov obsahující hliník.

49. Kov potažený konverzním povlakem podle nároku 47, v y z n a ě n ý t í m , že uvedeným kovovým oxidem je oxid hlinitý.

50. Vodný roztok obsahující ionty vzácné zeminy pro použití ve způsobu podle některého z nároků 25 až 45, v y z n a ě n ý t í m , že obsahuje dostatečné množství vzácné zeminy pro impregnaci a v podstatě utěsnění vrstvy obsahující kovový oxid vytvořené na povrchu kovu.

51. Způsob tvorby konverzního povlaku na kovovém povrchu podle nároku 1, v podstatě jak je zde popsán s odkazem na libovolný z příkladů.

52. Způsob tvorby konverzního povlaku na kovovém povrchu podle nároku 45, v podstatě jak je zde popsán s odkazem na libovolný z příkladů.

53. Kov potažený konverzním povlakem podle nároku 46, v podstatě jak je zde popsán s odkazem na libovolný z příkladů.

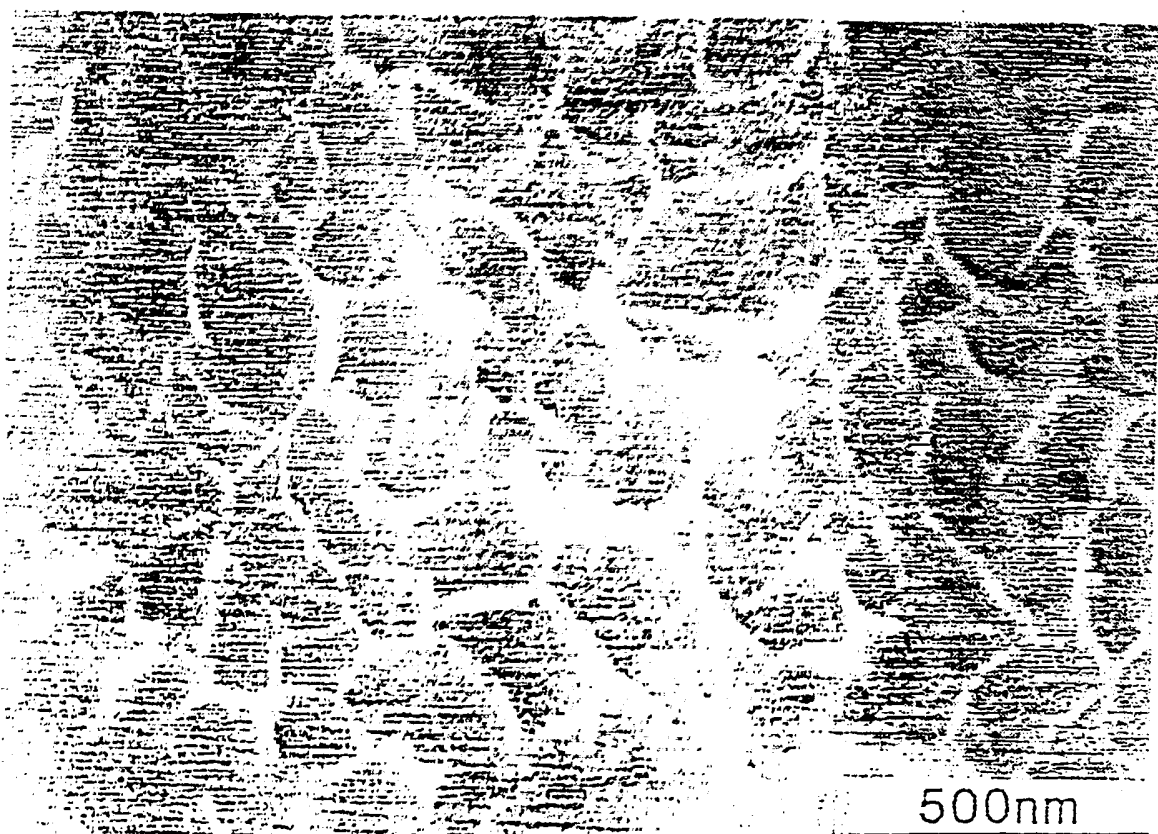
54. Kov potažený konverzním povlakem podle nároku 47, v podstatě jak je zde popsán s odkazem na libovolný z příkladů.

55. Vodný roztok obsahující ionty vzácné zeminy podle nároku 49, v podstatě jak je zde popsán s odkazem na libovolný z příkladů.

56. Kov potažený konverzním povlakem podle nároku 46, v podstatě jak je zde popsán s odkazem na obrázky 1 až 5 přiložených výkresů.

57. Kov potažený konverzním povlakem podle nároku 47, v podstatě jak je zde popsán s odkazem na obrázky 1 až 5 přiložených výkresů.

Zastupuje:



Obr. 1



Obr. 4.

PR.L.
PRŮMYSLOVÉ VLASTNOSTI
URAD
26. II. 97
DOŠLO
015191
2.J.

8. J.  
015441  
SS

00810

26 II 97

CRAD  
FROM SCHEM  
VASTA  
MILL

2/3



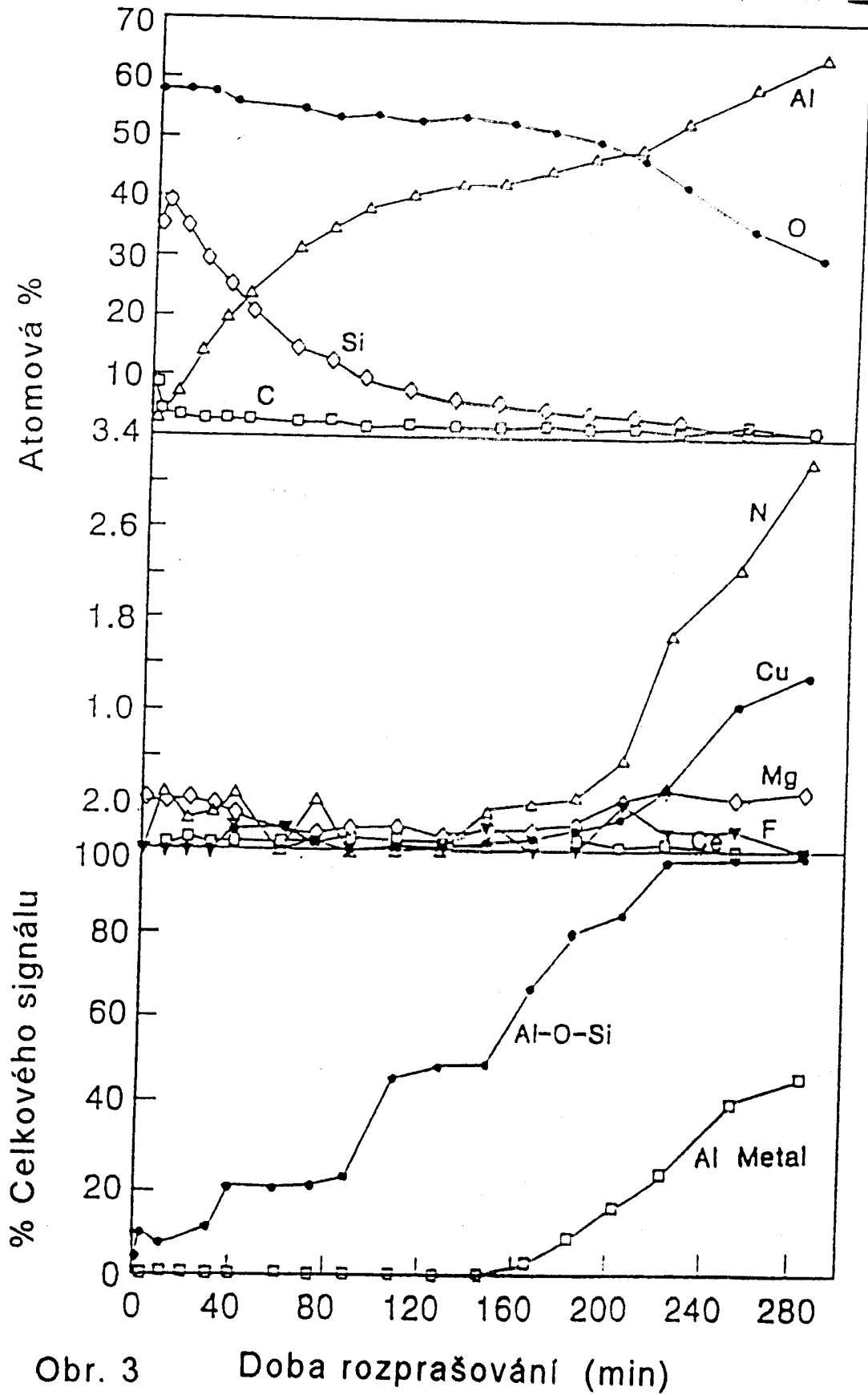
Obr. 5



Obr. 2

Pril.	UFAJ REKONSTRUKCE VLAŠTINOSTY	26. 11. 97	015441	00510	2.1.
-------	-------------------------------------	------------	--------	-------	------

3/3



Obr. 3 Doba rozprašování (min)