



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242 433

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 23 07 84  
(21) PV 5613-84

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 23 F 15/00,  
C 23 C 22/06

(40) Zveřejněno 31.08.85  
(45) Vydáno 01.12.87

(75)  
Autor vynálezu

BARTOŇ KAREL ing. CSc.;  
DENK KAREL ing., PRAHA

(54)

Povlak na bázi kyseliny křemičité pro povrchovou ochranu oceli a litiny a způsob vytvoření tohoto povlaku

Řešení se týká ochranného povlaku, vytvořeného na povrchu oceli a litiny působením vodného roztoku s obsahem iontů  $H_3O^+$ , složek převádějících ionty  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  na nerozpustné sloučeniny, solů kyseliny křemičité a látek snižujících povrchové napětí, který chrání povrchy proti vzniku rzi působením atmosféry a současně zlepšuje přilnavost nátěrů nanesených na tyto povrchy i jejich odolnost proti podkorodování. Povlak obsahuje od 0,1 až 10 g.m<sup>-2</sup> kysličníku křemičitého, od 0,01 do 1 g.m<sup>-2</sup> kysličníku fosforečného a do 1 g.m<sup>-2</sup> železa.

Vynález se týká povlaku na bázi kyseliny křemičité pro povrchovou ochranu oceli a litiny proti působení atmosféry a řeší i způsob jeho vytvoření.

Zabezpečení odolnosti mechanicky nebo chemicky opracovaných povrchů oceli a litiny proti vzniku rzi působením atmosféry je významným technickým problémem v řadě výrobních odvětví. Zachovat kovově čistý povrch, získaný obráběním, tryskáním nebo broušením, v průběhu dalších výrobních operací tak, aby při konečném zhotovování nátěrů nebylo nutno zbavovat celý výrobek vzniklé rzi, je velmi obtížně proveditelné.

K zabezpečení potřebné ochrany povrchu oceli a litiny proti vzniku rzi jsou známy různé způsoby. Je to jednak dočasná ochrana použitím ropných nebo voskových konzervačních prostředků, použití kontaktních nebo vypařovacích inhibitorů, ochrana pomocí konverzních, zejména fosfátových povlaků a konečně dílenské základní nátěry. Volba některého z těchto způsobů vyplývá z agresivity atmosférických podmínek v období dalšího zpracování výrobků, skladování a přepravy, z požadavků na dobu účinnosti a z potřeby odstraňovat ochranný povlak před dalšími výrobními operacemi, nebo jej využít jako složku konečného systému ochrany. Z těchto hledisek mají dosud používané způsoby ochrany ocelového a litinového povrchu před rží některé nevýhody. Konzervační prostředky jsou sice z hlediska ochranné funkce vysoce účinné, vyžadují ale před dalšími výrobními operacemi důkladné očištění dílů rozpouštědly nebo horkými vodnými odmašťovacími prostředky, aby se zabezpečila manipulovatelnost s díly, neztěžovalo svařování a zejména potřebná čistota povrchů před zhotovením nátěrů. Dekonzervace je technicky i časově náročná

operace, která do výroby vnáší potíže při zabezpečování protipožárních opatření, hygieny práce a likvidace odpadů. Použití inhibitorů je omezeno na menší díly. Konverzní povlaky se zhotovují buď zatepla, anebo zastudena. Typickým představitelem zatepla zhotovovaného konverzního povlaku je fosfátování, které probíhá na speciálních výrobních ponorových nebo postřikových linkách. Proces je vícestupňový a jeho negativní rysy jsou značné - prostorové a investiční nároky, vysoká spotřeba energie a vody a nutnost likvidace odpadních produktů. Ochranná účinnost fosfátových povlaků je dobrá, zejména při uložení v uzavřených prostorech. Jinou alternativou jsou moderní fosfátovací postupy zastudena, kterými se vytvářejí velmi tenké povlaky s podílem organické pojivové složky. Ve srovnání s klasickými fosfátovými povlaky mají nižší ochrannou účinnost, jejich použití je ale po výrobní stránce podstatně jednodušší. Fosfátové povlaky v některých případech ztěžují následné výrobní operace, například svařování.

Dílenské základní nátěry na organické pojivové bázi způsobují technologické a hygienické obtíže při svařování, zejména obsahují-li pigmenty, které při teplotách svařování uvolňují toxické zplodiny. Anorganické dílenské základy, například tzv. zinksilikátové, jsou náročné z hlediska surovinové základny.

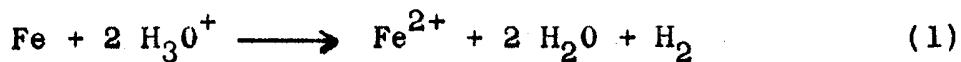
Nevýhody současného stavu techniky v této oblasti odstraňuje do značné míry povlak na bázi kyseliny křemičité pro povrchovou ochranu oceli a litiny proti působení atmosféry podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že obsahuje od 0,1 do 10 g.m<sup>-2</sup> kysličníku křemičitého, od 0,01 do 1 g.m<sup>-2</sup> kysličníku fosforečného a do 1 g.m<sup>-2</sup> železa. Předmětem vynálezu je i způsob vytvoření tohoto povlaku. Povlak se podle vynálezu vytvoří tak, že smáčivý povlak oceli nebo litiny se uvede do styku s vodným prostředím, obsahujícím ionty H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> a složky, převádějící ionty Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> na nerozpustné sloučeniny, jako jsou například ionty PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, chelatotvorné látky na bázi vícefunkčních fenolů, hydroxideriváty dusíkatých hetero-

cyklických sloučenin a přírodní, případně modifikovaný tanin a dále sol kyseliny křemičité a látky snižující povrchové napětí, nástřikem, poléváním nebo ponorem po dobu nejméně 1 s při teplotě od 5 do 30 °C, načež se vzniklý povlak nechá volně zasychat v atmosféře po dobu od 0,15 do 12 hod.

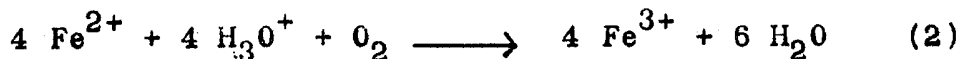
Povlak podle vynálezu se vytváří zcela nebo převážně z anorganických složek, má dobrou ochrannou účinnost, je sloučitelný s následnými strojírenskými výrobními postupy, zejména s tavným svařováním, a je dobrým základem pro zhotovování organických povlaků. Přitom vzniká za běžné teploty a postup jeho zhotovování nevyžaduje oplachování vodou.

Podstatou vzniku povlaku podle vynálezu je vytváření vrstvy chemickými reakcemi mezi kovovým povrchem a vodním prostředím a současně gelu kyseliny křemičité koagulací solů ve vznikající vrstvě. Prostředí obsahuje složky k rozrušení pasivity povrchu oceli nebo litiny, složky schopné reagovat s ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  za vzniku nerozpustných, pevně lpících reakčních zplodin, sol kyseliny křemičité, případně povrchově modifikovaný složkami reakčního prostředí dalších funkcí a složky zlepšující smáčivost.

Jako složka rozrušující pasivitu oceli se nejvýhodněji uplatňují ionty  $\text{H}_3\text{O}^+$ , vnášené do prostředí například kyselinou ortofosforečnou, které vyvolávají známou reakci aktivního rozpouštění železa



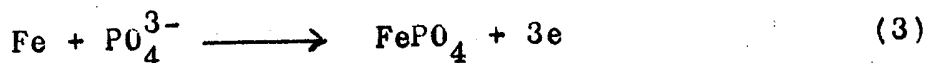
Potřebná aktivita iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  byla pro daný účel definována hodnotou  $\text{pH} \leq 2,5$ . V přítomnosti rozpuštěného vzdušného kyslíku v kyselém reakčním systému probíhá oxidace



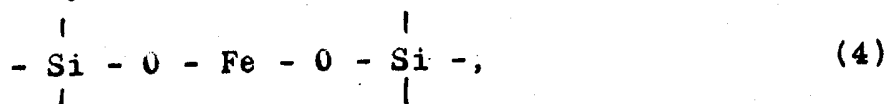
Ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  se s výhodou převádějí na nerozpustné sloučeniny ionty  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  nebo chelatotvornými složkami na bázi vícefunkčních fenolů, hydroxyderivátů dusíka-

tých heterocyklických sloučenin apod. Jako nejvýhodnější chelatotvorná přísada se jeví přírodní nebo modifikovaný tanin.

Z reakcí (1) a (2) vyplývá, že tvorba iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  probíhá za podmínek reakční spotřeby iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$ , tedy za vzrůstu pH na reakčním rozhraní. Vzrůst pH podporuje vznik nerozpustných sloučenin krystalických i amorfních, které za daných podmínek vedle sekundární precipitace iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  příslušnými anionty mohou vznikat i přímou anodickou reakcí, např.



Je-li v soustavě přítomen sol kyseliny křemičité, který v oblasti  $\text{pH} < 2,5$  je metastabilní a zvýšení pH vede k překročení hranice stability na reakčním rozhraní, vytváří se v přilehlé vrstvě gel kyseliny křemičité. Ten v povlaku působí jako pojivo. Gelace je podmíněna vznikem trojrozměrné siloxanové vazebné sítě z relativně malých částecek solu – 10 až 100  $\mu\text{m}$ , vysoká reaktivita silanolových skupin umožňuje, aby ve struktuře gélů vznikaly i vazby typu



které zabezpečují pevnější vazbu gelu jak se substrátem, tak se souběžně vznikajícími reakčními produkty. K pevnosti vazby a tím i příznivým vlastnostem povlaku přispívá i záporný náboj částecek solu kyseliny křemičité, který vzniká při  $\text{pH} > 2$  a který vede k vzájemné koagulaci se souběžně vznikajícími koloidními částčkami s kladným nábojem, zejména s hydroxidy železa. Jsou-li v reakčním prostředí obsaženy ionty  $\text{PO}_4^{3-}$ , zesilují soudržnost vrstvy komplexní vazby mezi silanolovým vodíkem a kyselinou fosforečnou.

Vynález a jeho účinky jsou v dalším blíže vysvětleny pomocí popisu příkladů jeho konkrétního provedení.

#### Příklad 1

242 433

Čistý - mořený povrch oceli byl po dobu 15 s ponořen do vodného roztoku, připraveného rozpuštěním 10 hm. dílů přírodního taninu ve 100 hm. dílech hydrosolu kyseliny křemičité s obsahem 30 % oxidu křemičitého, okyselením vzniklé směsi 2 hm. díly kyseliny ortofosforečné, přidáním 10 hm. dílů butylalkoholu a zředěním 60 hm. díly vody, při teplotě 15 °C. Po cca 30 min. zasychání na vzduchu vznikl červeno-fialový povlak, který byl odolný proti otěru, po dalších 12 hod. uložení na vzduchu byl povlak odolný proti vodě. Analýzou bylo zjištěno, že povlak obsahuje  $7 \text{ g.m}^{-2} \text{ SiO}_2$ ,  $0,07 \text{ g.m}^{-2} \text{ Fe}$  a  $0,03 \text{ g.m}^{-2} \text{ P}_2\text{O}_5$ . Při zkouškách korozní odolnosti bylo zjištěno, že povlak brání vzniku rzi po dobu nejméně 8 hod., při zkoušce v solné mlze podle ČSN 03 8132, 2 cykly při zkoušce podle ČSN 03 8130 a 8 cyklů při zkoušce podle ČSN 03 8823. Zkoušky slučitelnosti s olejovými, nitrocelulózovými, epoxydovými a akrylátovými nátěry prokázaly, že nátěry vesměs mají výbornou přilnavost a nezvyšují tendenci ke vzniku osmotických jevů znehodnocování. Také odolnost proti podkorodování nátěrů byla ve srovnání s nátěry aplikovanými na neupravený povrch lepší.

#### Příklad 2

Na litinový povrch, očištěný tryskáním, byl pomocí pneumatické pistole nanesen vodný roztok, obsahující 100 hm. dílů hydrosolu kyseliny křemičité s obsahem 30 % oxidu křemičitého, 5 hm. dílů hexakvanoželeznatanu draselného, 2 hm. díly kyseliny ortofosforečné, 10 hm. dílů směsi izopropylalkoholu s etylen-glykolmonoetyleterem v objemovém poměru 1 : 1 a 60 hm. dílů vody, o teplotě 8 °C. Na povrchu litiny vznikl temně modrý povlak, který byl po 20 min. odolný proti stírání a po 12 hod. odolný proti smytí vodou. Plošná hmotnost povlaku byla  $8,1 \text{ g.m}^{-2}$ , korozní odolnost stanovená týmž způsobem jako v příkladu 1 byla srovnatelná s korozní odolností povlaku, vzniklého podle příkladu 1, také nátěry zhotovené na tomto povlaku vykazaly vyhovující vlastnosti.

### Příklad 3

242 433

Na odmaštěný, třískově obrobený povrch drsnosti  $R_a = 2,5 \mu m$  byl pneumatickým nástřikem nanesen vodný roztok obsahující 100 hm. dílů solu kyseliny křemičité s obsahem 30 % oxidu křemičitého, 15 hm. dílů 1,2,3 benzentriolu, 1,8 hm. dílů kyseliny ortofosforečné, 10 hm. dílů směsi ethylenglykolu s izopropylalkoholem v obj. poměru 1 : 3 a 70 hm. dílů vody. Roztok byl nanášen po odmaštění opracovaného povrchu organickými rozpouštědly. Po 15 minutách vznikl červenofialový povlak, který zůstal i po 10 dnech skladování pod přístřeškem vláčný a zabránil vzniku rzi, přičemž současně exponované povrchy bez povlaku byly pokryty rzí na více než 10 % povrchu. Povlak se zvláště osvědčil pro mezioperační ochranu obrobených povrchů.

### Příklad 4

Roztok obsahující 100 hm. dílů solu kyseliny křemičité s obsahem oxidu křemičitého 30 %, 2 hm. díly 8-hydroxychinolinu, 8 hm. dílů technické směsi dihydroxybenzenů - pyrokatecholu, resorcinolu a hydrochinolu - 2 hm. díly kyseliny ortofosforečné, 10 hm. dílů směsi ethylenglykolmonoethyléteru s glycerolem v obj. poměru 2 : 5 a 60 hm. dílů vody byl nanášen poléváním na odmaštěný povrch zastudena válcovaného plechu. Po stečení přebytečného roztoku vznikla hnědá vrstva, která po 30 minutách zasychání na vzduchu umožnila skládat plechy do svazků bez porušení celistvosti vrstvy. Při skladovacích zkouškách se prokázala dobrá ochranná funkce vrstvy a na rozdíl od konzervace oleji byla ruční manipulace s plechy snazší a bezpečnější.

Vynález je využitelný ve strojírenských provozech, zejména v automobilovém průmyslu.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

242 433

1. Povlak na bázi kyseliny křemičité pro povrchovou ochranu oceli a litiny proti působení atmosféry, vyznačující se tím, že obsahuje od 0,1 do 10 g.m<sup>-2</sup> kysličníku křemičitého, od 0,01 do 1 g.m<sup>-2</sup> kysličníku fosforečného a do 1 g.m<sup>-2</sup> železa.
2. Způsob vytvoření povlaku podle bodu 1, vyznačující se tím, že smáčivý povrch oceli nebo litiny se uvede do styku s vodným prostředím, obsahujícím ionty H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, složky, převádějící ionty Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> na nerozpustné sloučeniny, jako jsou například ionty PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, chelatotvorné látky na bázi vícefunkčních fenolů, hydroxideriváty dusíkatých heterocyklických sloučenin a přírodní, případně modifikovaný tanin, dále sol kyseliny křemičité a látky snižující povrchové napětí, <sup>náterem,</sup> nánášením, poléváním nebo ponořením po dobu nejméně 1 s při teplotě od 5 do 30 °C, načež se vzniklý povlak nechá volně zasychat v atmosféře po dobu od 0,15 do 12 hodin.