

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 028

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C23b 9/02

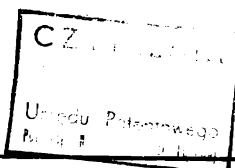
Zgłoszono: 08.09.71 (P. 150396)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.².
C25D 11/10

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sigmund Bereday Suchrille, Bayamon (Puerto Rico)

Sposób wytwarzania powierzchni aluminiowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powierzchni aluminiowej, zwłaszcza powierzchni aluminiowej o nowych właściwościach chemicznych, fizycznych, mechanicznych i elektrycznych, a także estetycznym wyglądzie. Dzięki wymienionym właściwościom zwiększa się użyteczność i ekonomiczność stosowania aluminium w różnych dziedzinach techniki.

Aluminiowe powierzchnie wytwarzane sposobem według wynalazku charakteryzują się wysokim stopniem czystości. Są to również różne handlowe gatunki aluminium i stopów aluminium, a także złożone tworzywa, w których stosuje się jako element kompozycji aluminium i które są w postaci na przykład okładziny, włókna, proszku.

Znany sposób anodyzowania aluminium polega na wstawieniu przedmiotu aluminiowego jako anody do elektrolitu i przepuszczeniu przez elektrolit prądu stałego lub zmiennego. Typowa kąpiel anodyzująca zawiera około 10–20% wagowych kwasu siarkowego. Temperatura procesu wynosi około 20–22°C. Przy zastosowaniu prądu stałego o napięciu około 5–20 V oraz gęstości prądu około 0,93 A (m² – 1,40 A) m², grubość warstewki anodowej określa się za pomocą czasu prowadzenia procesu anodyzowania. Powyższy sposób jest niekorzystny pod względem ekonomicznym.

Z literatury patentowej znanych jest wiele sposobów wytwarzania cienkich warstw organicznych na powierzchniach aluminiowych.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2085741 przedstawiono sposób pokrywania aluminium przez oczyszczenie, a następnie elektrolityczne anodyzowanie w ciągu około 15–20 minut i przy gęstości prądu 1,2 A/m², po czym kontaktowanie anodyzowanej powierzchni z substancją oleistą, taką jak kwas stearynowy, której nadmiar usuwa się. Substancja oleista adsorbowana jest przez porowatą powierzchnię tlenku.

Stosowana substancja oleista nie jest chemicznie związana z tlenkiem i ma tendencję do zużywania się podczas stosowania wyrobu. W konsekwencji zastosowanie substancji olejowej nie jest niczym innym niż uszczelnieniem i zatykaniem porów.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2662034 przedstawiono sposób impregnowania powierzchni aluminiowych żywicą przez nakładanie par żywicy na powierzchnię. Żywica wnika do porów, jak również tworzy warstwę na powierzchni tlenku.

Inną metodę powlekania aluminium warstwą organiczną przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2916402. Metodę tę stosuje się do powlekania stopu glinowego w lampach żarzących się. Metoda ta polega na tym, że stopy metali nieszlachetnych zanurza się w emulsji oleju spermacetowego i wielorybiego zawierającej naftaleniany i linoleniany żelaza, kobaltu, manganu, cynku i ołowiu. Wstępne zanurzenie prowadzi się w temperaturze około 100°C. Stosowany katalizator przyspiesza utlenianie i utwardzanie powierzchni. Jednakże żadna warstwa tlenku nie tworzy się w tym procesie.

Sposób wytwarzania emaliowanych warstw na powierzchni stopów magnezowo-aluminiowych przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3247026. W sposobie tym powierzchnię stopu aluminiowego traktuje się parą nasyconą do wytworzenia bemitowej warstwy tlenku aluminium, którą powleka się organiczną warstwą emalii i powoduje przyleganie tych warstw przez wypalanie. Wytworzona tym sposobem warstwa tlenku aluminium ma strukturę krystaliczną.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2721835 w kolumnie 1, 2 i 3 przedstawiono wiązanie emalii żywica alkidowa – zasada na powierzchni aluminiowej przez powlekanie anodowe w kąpeli wodnej zawierającej kwas fosforowy i chromowy bez spłukiwania tych kwasów i nałożenie emalii żywica alkidowa – zasada na powierzchnię. Cienka warstwa niespłukanych kwasów pozostaje w celu przylegania emalii do powierzchni wyściowego wyrobu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania produktów aluminiowych o ulepszonej i zmodyfikowanej powierzchni.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wytwarza się organiczne warstewki lub powłoki trwale związane z powierzchnią aluminium przez odpowiednie przygotowanie powierzchni przed położeniem warstewki organicznej, przy czym trwałe chemiczne wiązanie powierzchni z warstwą zewnętrzną uzyskuje się w temperaturze otoczenia lub w temperaturach różnych od temperatur otoczenia.

Sposób według wynalazku polega na tym, że powierzchnię aluminium pokrywa się chemicznie lub galwanicznie aktywną, nieporowatą, uwodnioną, bezpostaciową warstwą tlenku aluminium trwale związaną z powierzchnią aluminium reagującą z grupą funkcyjną związku organicznego podobnie jak alkohol. Na warstwę tlenkową nanosi się następnie związek organiczny zawierający co najmniej 8 atomów węgla i grupę funkcyjną reagującą z alkoholem.

Odpowiednimi związkami organicznymi o co najmniej 8 atomach węgla i grupach funkcyjnych, które reagują z alkoholami alifatycznymi, są związki, takie jak kwasy karboksylowe, bezwodniki kwasowe, kwasy fosfinowe, kwaśne fosforany i kwaśne fosforyny organiczne, zawierające grupy, w których co najmniej jeden atom tlenu może być zastąpiony atomem siarki, organiczne izocyjaniany, dwuizocyjaniany, izotiocyjaniany i dwuizotiocyjaniany, ketony, pochodne etylenu zawierające trójczołowy pierścień heterocykliczny, takie jak pochodne tlenków etylenu, pochodne iminy etylenu, oraz pochodne siarczku etylenu, estry typu RCOOR' , organiczne sulfoniany, organiczne siarczany, kwasy sulfinowe, organiczne węglany itp. Odpowiednimi kwasami karboksylowymi stosowanymi w sposobie według wynalazku są kwasy tłuszczowe o ogólnym wzorze $\text{R CO}_2\text{H}$, i o wzorze $\text{R (CO}_2\text{H)}_2$ i bezwodniki kwasowe o wzorze $(\text{RCO})_2\text{O}$. Przykładem kwasu fosfinowego jest związek o wzorze $\text{R}_2\text{P(O)OH}$. Wśród kwaśnych fosforanów i fosforyn stosuje się fosforany o wzorze $(\text{RO})_2\text{P(O)OH}$ i ROP(O)(OH)_2 , fosforyny o wzorze $(\text{RO})_2\text{POH}$ i ROP(OH)_2 , tiofosforany o wzorze $(\text{RO})_2\text{P(S)OH}$ i ROP(S)(OH)_2 i tiofosforyny o wzorze $(\text{RS})_2\text{POH}$ i RSP(OH)_2 . Organiczne izocyjaniany mają ogólny wzór R NCO a dwuizocyjaniany R(NCO)_2 . Izotiocyjaniany mają ogólny wzór RNCS a dwuizotiocyjaniany R(NCS)_2 . Ketony mają wzór $\text{RCH} = \text{C} = \text{O}$, pochodne etylenu przez ogólny pierścień heterocykliczny są określone wzorem 1, w którym X oznacza atom tlenu (tlenek etylenu- 1,2-epoksyetan) lub grupę NH (etylenoimina na przykład azyrydyna) lub atom siarki (siarczek etylenu na przykład tiriana) a estry wzorem $\text{R COOR}'$, sulfoniany zawierają grupę o wzorze 2, a siarczany grupę o wzorze 3. Kwasy sulfinowe mają wzór RSOOH . Organiczne węglany określone są za pomocą ogólnego wzoru 4.

W podanych powyżej wzorach R lub R' oznacza grupę alkilową, aralkilową, aryłową i alkarylową.

Sz szczególnie korzystne do wytwarzania odpornej na korozję warstewki, ze względu na ich skłonność do polimeryzacji przez utlenianie, są nienasycone związki alkilowe, dzięki którym powstaje trwała powłoka żywiczna.

Jedną z metod wytwarzania aktywnej, bezpostaciowej uwodnionej warstwy tlenku aluminium przed utworzeniem chemicznie związanej organicznej powłoki polega na zanurzeniu aluminium w rozcieńczonym kwasie zawierającym, na przykład 20% kwasu solnego lub fosforowego aż do chwili pojawienia się pęcherzyków gazu na powierzchni aluminium. Powierzchnia ta reaguje z wodą, przy czym tworzy się bezpostaciowy wodzian. Inny, elektrochemiczny sposób wytwarzania aktywnego, bezpostaciowego wodzianu polega na zastosowaniu obróbki anodowej w bardzo krótkim czasie (zazwyczaj krócej niż jedną minutę) w wodnym roztworze kwasu nieorga-

nicznego takiego, jak kwas siarkowy, fosforowy lub ich mieszaniny. Po utworzeniu bezpostaciowego wodzianu aktywną powierzchnię aluminiową poddaje się po wypłukaniu działaniu związku organicznego, na przykład przez zanurzenie w wodno-alkoholowym roztworze fosforanu kwasu stearylowego, którego grupa funkcyjna reaguje z wodzianem w podobny sposób jak z alkoholem alifatycznym. W wyniku reakcji powstaje stosunkowo nierozpuszczalny w wodzie produkt, powodujący dokładne związanie chemiczne aluminiowego podłoża, na przykład po wysuszeniu powłoki strumieniem gorącego powietrza.

Aktywną bezpostaciową warstwę można także wytworzyć w procesie jednostopniowym, w elektrolizie będącym kąpielą wodną, na przykład wodnego roztworu etanolu zawierającego odpowiednią ilość fosforanu kwasu stearylowego. Warstewka aktywnego wodzianu tlenku aluminium ma charakter poliamorficzny, a określa ją wzór 5. Ponadto warstwa ta w zależności od kwasów zastosowanych do wytwarzania aktywnego wodzianu tlenku aluminium może zawierać inne jony, takie jak jony chromianu i/lub fosforanu tak długo, dopóki w warstwie tej jest wystarczająca ilość aktywnych miejsc dla związania z warstwą organiczną.

Tak więc przez określenie „aktywny bezpostaciowy wodzian tlenku aluminium” rozumie się, że zawiera on tylko aktywny wodzian lub aktywny wodzian zawierający inne bezpostaciowe związki nieorganiczne takie, jak chromiany i/lub fosforany.

Obrabianą powierzchnię aluminiową zanurza się w alkoholowym roztworze zawierającym określoną ilość związku organicznego, na przykład alkoholowym roztworze fosforanu kwasu laurylowego, lub odpowiednim związkiem organicznym działa się bezpośrednio na obrabianą powierzchnię, nakłada się na przykład izocyjanian naftyłowy.

W sposobie według wynalazku powierzchnię aluminiową pokrytą bezpostaciowym, uwodnionym tlenkiem aluminium poddaje się reakcji z kwasami tłuszczowymi o wzorze $R\text{CO}_2\text{H}$ otrzymując nierozpuszczalny w wodzie związek o wzorze 6; fosforanami alkilu o wzorze $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ lub $\text{ROP}(\text{O})\text{OH}_2$ otrzymując związek o wzorze 7 lub 8; fosforynami alkilu o wzorze $(\text{RO})_2\text{POH}$ i $\text{ROP}(\text{OH})_2$ otrzymując związek o wzorze 9 lub 10; izocyjanianami o wzorze RNCO otrzymując związek o wzorze 11; ketonami o wzorze $\text{RCH}=\text{C}=\text{O}$ otrzymując związek o wzorze 12; z pochodną tlenku etylenu o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu otrzymując związek o wzorze 13; z pochodną etyleno-iminy o wzorze 1, w którym X oznacza grupę NH otrzymując związek o wzorze 14; z pochodną siarczku etylenu o wzorze 1, w którym X oznacza atom siarki otrzymując związek o wzorze 15; estrami o wzorze $\text{R}\text{COOR}'$ otrzymując związek o wzorze 16; sulfonianami alkilu otrzymując związek o wzorze 17; sulfonianami arylu otrzymując związek o wzorze 18; siarczanami alkilu otrzymując związek o wzorze 19.

Powierzchnia aluminiowa otrzymana sposobem według wynalazku zawiera połączoną z nią chemicznie powłokę organiczną zawierającą produkt reakcji związku organicznego z aktywną uwodnioną, bezpostaciową warstwą tlenku aluminium trwale związaną z aluminium.

Organiczny związek tworzący powłokę ma co najmniej 8 atomów węgla i charakteryzuje się posiadaniem grupy funkcyjnej, która reaguje z alkoholami alifatycznymi. Aktywna, uwodniona warstwa tlenku aluminium charakteryzuje się zdolnością reagowania z grupą funkcyjną związku organicznego podobnie jak alkohol. Powstały w ten sposób produkt reakcji jest zasadniczo nierozpuszczalny w wodzie.

Tak więc, aby wytworzyć powierzchnię aluminiową sposobem według wynalazku należy spełnić dwa warunki. Po pierwsze powierzchnia aluminium powinna posiadać przylegającą, bezpostaciową warstwę aktywnego, nieporowatego wodzianu tlenku aluminium, który reaguje ze związkami organicznymi podobnie jak alkohol alifatyczny. Po drugie nanoszony na powierzchnię związek organiczny powinien mieć grupę funkcyjną reagującą z alkoholem alifatycznym. Aktywny bezpostaciowy wodzian tlenku aluminium ma właściwości podobne do alkoholu, chociaż jest on tlenkiem nieorganicznym. Właściwości bezpostaciowego wodzianu tlenku aluminium połączonego trwale z powierzchnią aluminium pozwalają przereagować ze związkiem organicznym.

Aktywna, bezpostaciowa warstwa uwodnionego tlenku aluminium tworzy się na powierzchni aluminium jako przylegająca warstwa graniczna, która następnie natychmiast zamienia się w wodzian na skutek reakcji z wodą. Warstwa graniczna jest zaczątkiem wytwarzania konwencjonalnej warstwy anodowej. Wytwarzanie i działanie tej warstwy były przedmiotem wszechstronnych badań (patrz M.S. Hunter i P.Fowle „Określenie grubości warstwy granicznej anodowych powłok z tlenków”, *Journal of the Electrochemical Society* 101 (9) str. 481–485, wrzesień 1954). Po otrzymaniu warstwy granicznej, która zasadniczo jest nieporowata następuje powiększenie grubości powłoki zazwyczaj przez wytwarzanie porowatej warstwy tlenku na skutek rozpraszającego działania elektrolitu, w obecności którego powstaje tlenek. Grubość porowatej i krystalicznej warstwy jest funkcją czasu, składu i stężenia elektrolitu, temperatury kąpeli oraz przyłożonego napięcia. Stosowanie do wyżej wymienionych warunków można uformować w ciągu kilku minut odpowiednio grubą porowatą powłokę tlenku.

Stwierdzono, że tego typu krystaliczna warstwa tlenku anodowej powłoki nie wykazuje tendencji do reagowania z grupami funkcyjnymi związków organicznych stosowanych w sposób według wynalazku. Jednakże wszędzie tam, gdzie tworzy się graniczna warstwa a na jej powierzchni istnieje możliwość tworzenia wodzianu w obecności wody, powstaje bardzo aktywna bezpostaciowa warstwa, która wchodzi w reakcję chemiczną z wybranym związkiem organicznym. Powierzchnia aluminium, która ma naturalną powłokę z tlenku nie reaguje w taki sposób.

Badania wykazały, że związki tworzące ochronne warstewki na aluminium były skuteczne wówczas, gdy grupa lub rodnik R, na przykład rodnik alkilowy zawierał co najmniej 8 atomów węgla. Są to związki nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie.

Odporność na korozję wytworzonych powłok przy zastosowaniu związków, mających tę samą grupę R ale zawierających grupy funkcyjne nie reagujące z aktywnym bezpostaciowym wodzianem okazała się niższa w przypadku poddania płyt aluminiowych działaniu próby natryskiwania kwaśną solą, oznaczanej jako próba CASS. Próba ta jest zatwierdzona jako typowy sposób postępowania służący do oceny odporności na korozję obrabianych powierzchni aluminiowych.

Sposób postępowania zastosowany do oceny odporności na korozję jest podobny do metody ASTM szczegółowo opisanej w publikacji z 1953 roku (Proceedings of American Society for Testing Materials, 53, 265, 1953). Współczynnik wydajności korozji określa się przy pomocy obliczenia wagowego ubytku próbki wyrażonego w procentach, przy czym współczynniki CASS wahają się od 0 do 10.

Oceny powłoki dokonano przy zastosowaniu płyt aluminiowych o wymiarach 51 mm x 152 mm i 102 mm x 152 mm i o grubości 2,8 mm. Zastosowane stopy aluminium oznaczone są następującymi numerami 1100, 2025, 3003, 5005, 5557, 6061, 6063, 7075.

W tablicy 1 przedstawiono skład stopów oznaczonych poszczególnymi numerami.

Tablica 1

Stop numer	Skład
1100	99% Al, 0,1% Cu
2025	4,5% Cu, 0,8% Si, 0,8% Mn, pozostałość Al
3003	1,2% Mn, pozostałość Al
5005	0,8% Mg, pozostałość Al
5557	1,0% Mg, 0,3% Mn, 0,17% Fe, pozostałość Al
6061	1,0% Mg, 0,6% Si, 0,25% Cr, 0,25% Cu pozostałość Al
6063	0,7% Mg, 0,4% Si, pozostałość Al
7075	5,6% Zn, 2,5% Mg, 1,6% Cu, 0,3% Cr, pozostałość Al

Przykłady zastosowania związków organicznych zawierających grupy funkcyjne oceniano, używając próby CASS jako parametru pozwalającego na ich porównanie podane w tablicy 2.

Tablica 2 przedstawia klasyfikację tych związków w zależności od odporności na korozję.

Tablica 2

Przykładowy związek organiczny (grupa funkcyjna)	Wzór	Współczynnik CASS (-0,5)	Odporność na korozję
1. Fosforan kwasu laurylowego	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{11}\text{OP/O//OH/}_2$	8,5	dobra
2. Fosforyn dwulaurylowy (drugorzędowy)	$[\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{11}\text{O}]_2\text{POH}$	7,5	dobra
3. Stearynian metylu (prosty ester)	$\text{CH}_3\text{CH}_2/_{16}\text{C/O/OCH}_3$	8,5	dobra
4. Wosk Carnauba (mieszanka estrów)	/1*/	7,5	dobra
5. N-izocyjanian oktadecylu (izocyjanian alkilu)	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{17}\text{NCO}$	8,5	dobra
6. Izocyjanian naftyłu (izocyjanian aryłu)	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NCO}$	7,0	dobra

Przykładowy związek organiczny (grupa funkcyjna)	Wzór	Współczynnik CASS (-0,5)	Odporność na korozję
7. Kwas laurylowy (jedenkarboksylowy)	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{10}\text{C/O/OH}$	7,0	dobra
8. Bezwodnik stearynowy (bezwodnik kwasowy)	$[\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{16}\text{CO}]_2\text{O}$	7,5	dobra
9. Kwas dwufenylofosforowodorowy (kwas fosforowodorowy)	$\text{C}_6\text{H}_5/_{2}\text{P/O/OH}$	7,0	dobra
10. 1,2-Epoksyoctadekan (tlenek etylenu)	wzór 20	9,2	dobra
11. Węglan dwulaurylu (kwaśny węglan)	$[\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{11}\text{O}]_2\text{CO}$	7,2	dobra
A. Alkohol laurylowy	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{10}\text{CH}_2\text{OH}$	4,5	słaba
B. Fosforan trójlaurylu (fosforan trzeczorzędowy)	$[\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{11}\text{O}]_3\text{P/O/}$	4,0	słaba
C. 2-Undekanon (keton)	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{9}\text{C/O/CH}_3$	3,5	słaba
D. Lauryloaldehyd (Aldehyd)	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{10}\text{C/O/H}$	3,5	słaba
E. Laurylonitryl (Nitryl)	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{10}\text{CN}$	3,5	słaba
F. Lauryloamina (Amina)	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2$	3,5	słaba
G. Lauryloamid (Amid)	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{10}\text{C/O/NH}_2$	3,0	słaba
H. 1-oktadecen (Nienasycony węglowodór)	$\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{17}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3,0	słaba
I. Chlorek trójddodecylometyloamonu (Czwartorzędowa sól amonowa)	$[\text{CH}_3/\text{CH}_2/_{10}\text{CH}_2]_3\text{N}+\text{CH}_2\text{Cl}-$	3,0	słaba

/1*/ Mieszanek estrów normalnego alkoholu i kwasów tłuszczowych nawet o liczbie atomów węgla od 24 do 34.

Płyty ze stopu aluminium zostały po jednej stronie wypolerowane i po wstępnym oczyszczeniu aktywowane anodowo w kąpeli zawierającej około 15 procent objętościowych kwasu fosforowego. Bezpostaciowy wodzien tlenu aluminium został otrzymany po 15 sekundach anodowej obróbki w temperaturze 30°C i napięciu 12 V.

Płyty te zanurza się z kolei w ciągu 5 minut w wodnym roztworze etanolu (25 procent objętościowych etanolu i 75 procent objętościowych wody) zawierającym w roztworze albo 3 gramy na litr stałego związku organicznego lub 5 ml na litr ciekłego związku organicznego. Płyty aluminiowe, do których zastosowano inny sposób postępowania opisane są w przykładach I–III.

Z tablicy 2 wynika, że związki oznaczone numerami 1–11 charakteryzują się odpowiednio wysokimi współczynnikami CASS i dobrą odpornością na korozję, podczas gdy oznaczone literami A do I charakteryzują się szczególnie niskimi współczynnikami CASS i słabą odpornością na korozję. Różnice w działaniu między tymi dwoma grupami związków wynikają z różnic pomiędzy ich grupami funkcyjnymi. Należy zaznaczyć, że bezpostaciowy wodzien tlenu aluminium reaguje z grupami funkcyjnymi związków 1–11, a nie reaguje z grupami funkcyjnymi związków A–I.

Niżej podane przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I: Próba 1A. Trzy gramy fosforanu kwasu stearylowego rozpuszcza się w 250 ml etanolu w temperaturze 65°C, a następnie uzupełnia wodą do jednego litra. Wypolerowaną płytę aluminiową o szerokości 51 mm i długości 152 mm oznaczoną jako stop Nr 6063 wstępnie oczyszcza się przez odtłuszczenie parą w trójchloroetylenie, zanurzenie w alkalicznym myjącym roztworze (alkaliczny środek czyszczący zawierający zasadowe sole, środki powierzchniowo-czynne i środki emulgujące) w ciągu 90 sekund w temperaturze 80°C, wypłukiwanie wodą w temperaturze 50°C w ciągu 60 sekund, zanurzenie w roztworze zawierającym 50 procent objętościowych kwasu azotowego w ciągu 15 sekund i płukanie wodą w temperaturze 24°C w ciągu 30 sekund. Po wyczyszczeniu płytę poddaje się działaniu anodowemu w ciągu 15 sekund w roztworze zawierającym po 15 procent objętościowych kwasu siarkowego i fosforowego w temperaturze 27°C i przy użyciu prądu stałego o napięciu 11 do 12 V i gęstości prądu 1,40 A/m². Następnie płytę płucze się w wodzie wodociągowej o temperaturze 24°C w ciągu 30 sekund, po czym w wodzie destylowanej w temperaturze 26°C w ciągu 15 sekund.

Dzięki takiej obróbce powstaje na powierzchni przylegająca zasadniczo nieporowata warstwa aktywnego bezpostaciowego wodzianu tlenu aluminium. Płytę z bezpostaciową warstwą tlenu zanurza się następnie w wodnej kąpeli fosforanu kwasu stearylowego w ciągu 5 minut, po czym powierzchnię przepłukuje się i suszy

strumieniem gorącego powietrza w temperaturze 26°C. Z kolei płytę poddaje się działaniu środowiska CASS w ciągu okresu 3 godzin. Otrzymuje się współczynnik CASS równy 8,5.

Dla porównania oczyszczana powierzchnia aluminiowa o tych samych rozmiarach i składzie poddawana anodowej obróbce w ciągu 15 sekund w celu uzyskania aktywnego bezpostaciowego wodzianu osiągnęła współczynnik 2,0 po 3 godzinach działania CASS.

Podobnie porównywalne wyniki osiąga się przy badaniu pozostałych związków 1–11 podanych w tablicy 2.

Przykład II: Przykład ilustruje użyteczność zastosowania jednostopniowego procesu elektrolizy w celu uzyskania odpornej na korozję powłoki. 3 g fosforanu kwasu laurylowego i 3 gramy fosforanu kwasu stearylowego rozpuszcza się w 600 ml etanolu i roztwór uzupełnia się wodą do objętości 2 litrów. Wypolerowaną i odtłuszczoną parą płytę aluminiową o wymiarach 51 mm x 152 mm oznaczoną jako stop Nr 6063 czyści się alkalicznie przez zanurzenie płyty w temperaturze 80°C w ciągu 90 sekund w alkalicznym, handlowym roztworze czyszczącym. Po wypłukaniu wodą wodociągową w temperaturze 26°C w ciągu 20 sekund płytę ustawia się jako anodę w powyżej podanym roztworze. Płytę poddaje się obróbce anodowej pod napięciem 110 V i przy natężeniu prądu 450 mA, które zmniejsza się w ciągu 1-minutowej obróbki do wartości 210 mA. Wówczas prąd wyłącza się, wyjmuje się płytę i suszy strumieniem gorącego powietrza w temperaturze 150°C bez płukania. Po narysowaniu rys w organicznej powłoce, płytę poddaje się działaniu środowiska CASS w ciągu 17 godzin. Współczynnik CASS wynosi wówczas 8,6 i można zaobserwować tylko nieznaczne ślady korozji w miejscach zadrapań, co świadczy, że powłoki fosforanu alkilu charakteryzują się działaniem antykorozyjnym. Dla porównania oczyszczoną płytę aluminiową o tych samych wymiarach i składzie poddaje się anodyzowaniu w roztworze zawierającym 15 procent objętościowych kwasu siarkowego i 15 procent objętościowych kwasu fosforowego w temperaturze około 26°C przy użyciu prądu o gęstości 1,40 A/m² w ciągu 20 minut. W następstwie obróbki anodyzującej płytę płucze się w wodzie destylowanej a następnie gruntuje się przez zanurzenie jej we wrzącej destylowanej wodzie w ciągu 15 minut. Powłokę tlenku na płycie rysuje się i następnie płytę poddaje się działaniu środowiska CASS w ciągu 17 godzin. Uzyskuje się współczynnik CASS równy 7,0. Można zaobserwować wówczas dużą ilość wżerów, a także produkt korozji wokół rys. Tak więc płyta poddana działaniu fosforanu kwasu laurylowego i stearylowego wykazuje znacznie lepsze właściwości.

Przykład III: Przykład ten ilustruje możliwość korzystnego zastosowania prądu zmiennego do elektrolitycznego wytworzenia konwersyjnej powłoki fosforanu alkilu w jednostopniowym procesie. Dwie wypolerowane i odtłuszczone parą płyty ze stopu aluminium oznaczonego numerem 6062 o wymiarach 51 mm x 152 mm czyści się przez zanurzenie płyt w ciągu 90 sekund w handlowym roztworze czyszczącym (alkaliczny środek czyszczący zawierający sole zasadowe, środki powierzchniowo-czynne i środki emulgujące) o temperaturze 80°C. Po wypłukaniu wodą wodociągową w temperaturze 26°C w ciągu 30 sekund płyty ustawia się jako elektrody w roztworze fosforanu kwasu laurylowego i stearylowego opisanym w przykładzie II. Wówczas przykładą się napięcie prądu zmiennego równe 110 V w ciągu 2 minut. W czasie tej obróbki gęstość prądu zmniejsza się od początkowej wartości 2,60 A/m² do 1,30 A/m². Wówczas płyty wyjmuje się i suszy strumieniem gorącego powietrza o temperaturze 150°C bez płukania, po czym płyty poddaje się działaniu środowiska CASS w ciągu następnych 17 godzin. Uzyskuje się współczynnik CASS 8,5 dla każdej płyty. Przykładając bezwodnik kwasu stearynowego do uwodnionej powierzchni aluminiowej następuje jego topienie i powlekanie, dzięki czemu uzyskuje się współczynnik CASS 7,5. Jak przedstawiono w tablicy 2, niskie współczynniki CASS uzyskuje się podczas stosowania związków organicznych, zawierających grupy funkcyjne, które nie reagują z alkoholem alifatycznym takie jak fosforan trójarylu (4,0), alkohol laurylowy (4,5), lauryloamid (3,0), 2-undekanon (3,5), lauronitryl (3,5), 1-octadecen (3,0) i lauryloamina (3,5). Inną grupę związków przedstawioną w tablicy, która została eksperymentalnie sprawdzona jako nie przydatna, jest wysoko spolaryzowana czwartorzędowa sól amonowa, taka jak chlorek amonowy trójdecydometylu.

Dzięki porównaniu stosowanych w sposobie według wynalazku związków 1–11, ze związkami A–I nie stosowanymi w sposobie według wynalazku stwierdzono, że dobre wyniki osiąga się wówczas, gdy organiczne związki mają grupy funkcyjne, które mogą reagować z aktywnym bezpostaciowym wodzianem tlenku aluminium.

W celu sprawdzenia powłoki lub warstwy uzyskanej sposobem według wynalazku próbka płyty aluminiowej z warstewką fosforanu kwasu laurylowego, przebadana została w mikroskopie elektronowym o powiększeniu 200 000 razy. Obserwacja wykazała, że grubość warstewki wynosiła około 240 Å (gruba na około 8 molekuł). Należy zaznaczyć, że mikroskop ujawnił spodnią strukturę nieporowatej warstwy granicznej tlenku o grubości około 1500 Å. Jak zaznaczono powyżej, aktywny wodzian na powierzchni aluminiowej może być nie tylko wodzianem aluminium. W zależności od zastosowanego kwasu lub soli, w warstwie mogą być obecne inne jony,

takie jak jony chromianu i/lub fosforanu w takiej ilości, aby ilość wolnych miejsc aktywnego bezpostaciowego wodzianu była wystarczająca dla uzyskania wiązania z naniesioną warstwą organiczną.

Jako ilustrację powyższego stwierdzenia podano następujący przykład. Znane jest, że wytworzone w procesach chemicznego utleniania konwersyjne powłoki na aluminium podłożu przy użyciu roztworów chromianowo-fosforowych, ewentualnie zawierają jony chromu i fosforu jak również dostrzegalne ilości jonów aluminium. Powłoki takie są znane ze względu na ich spoistość, bezpostaciowość oraz podobieństwo do uwodnionych powłok tlenkowych w przeciwieństwie do konwencjonalnej struktury krystalicznej, którą na przykład uzyskuje się w reakcji metalu z fosforem. Powłoki, które zawierają bezpostaciowy wodzian tlenu aluminium reagują z organicznymi związkami opisanymi powyżej zgodnie ze sposobem według wynalazek (patrz tablica 2).

Tablica 3

Zastosowany związek organiczny ¹	Grupa funkcyjna	Impedancja ² K opór w omach		
		Powierzchnia organicznie obrabiana	Powierzchnia niezmienniona	% wzrostu lub spadku
Fosforyn dwuarylowy	Fosforyn	10,0	0,80	+ 1,150
n-izocyjanian oktaecylu	Izocyjanian	7,5	0,70	+ 975
Fosforan kwasu laurylowego	Fosforan	1,76	0,63	+ 180
Kwas stearynowy	Kwas jednozasadowy	1,40	0,72	+ 94
Lauronitryl	Nitryl	0,80	0,60	+ 33
2-Undekanon	Keton	0,75	0,72	+ 0,42
Aldehyd laurylowy	Aldehyd	0,64	0,75	+14,6
Lauryloamina	Amina	0,48	0,56	+21,5

¹ Konwersyjna powłoka chromianowo-fosforanowa została zastosowana na próbce ze stopu aluminium 3003 o wymiarach 51 mm x 152 mm, po czym powłoka powierzchni została poddana działaniu związku organicznego.

² Impedancja – oporność pozorna (kiloohmy) w odniesieniu do napięcia 1 V prądu zmiennego mierzona dla 0,1 cm² powierzchni w zakresie z Twin City Testing Company, Tonswanda, New York.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powierzchni aluminiowej z silnie związaną warstwą związku organicznego polegający na chemicznym lub galwanicznym pokryciu powierzchni aluminium trwale z nią związaną, aktywną, nieporowatą, uwodnioną, bezpostaciową warstwą tlenu aluminium reagującą z grupą funkcyjną związku organicznego podobnie jak alkohol alifatyczny, z n a m i e n n y t y m, że na warstwę tlenu nanosi się związek organiczny zawierający co najmniej 8 atomów węgla oraz grupę funkcyjną reagującą z alkoholem.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na powierzchnię aluminium nanosi się związek organiczny, taki jak kwas karboksylowy i jego bezwodnik, kwas fosfinowy, organiczny kwaśny fosforan i kwaśny fosforyn zwłaszcza taki, w którym co najmniej jeden atom tlenu jest ewentualnie zastąpiony przez atom siarki, organiczny izocyjanian, dwuizocyjanian, izotiocyjanian i dwuizotiocyjanian, keton, pochodna etylenu o trójcylonowym heterocyklicznym pierścieniu o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, grupę NH i atom siarki, ester o wzorze R COO R', organiczny sulfonian, organiczny siarczan, kwas sulfinowy i organiczny węglan, przy czym R i R' oznaczają grupę alkilową, aralkilową, aryłową i alkaryłową.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako związki organiczne stosuje się kwasy tłuszczowe o wzorze R CO₂H, i o wzorze R/CO₂H/2, bezwodniki kwasowe typu /RCO/2O, kwasy fosfinowe typu R₂P/O/OH, kwaśne fosforany typu /RO/2P/O/OH i ROP/O/OH₂ i kwaśne fosforyny typu /RO/2POH i ROP/OH/2, tiofosforany typu /RO/2P/S/OH i ROP/S//OH₂, tiofosforyny typu /RS/2POH i RSP/OH/2, izocyjaniany, dwuizocyjaniany typu RNCO i R/NCO/2, izotiocyjaniany typu RNCS i dwuizotiocyjaniany typu R/NCS/2, keteny typu RCH = C = O, pochodne tlenu etylenu o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, pochodne iminy etylenu o wzorze 1, w którym X oznacza grupę NH, pochodne siarczku etylenu o wzorze 1, w którym X oznacza atom siarki, estry typu RCOOR', organiczne sulfoniany o wzorze 2, organiczne siarczany o wzorze 3, kwasy sulfinowe typu RSOOH i organiczne węglany, przy czym R i R' w wyżej wymienionych wzorach oznaczają grupę alkilową, aralkilową, aryłową i alkaryłową.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako fosforan kwasu alkilowego stosuje się co najmniej jeden fosforan kwasu stearylowego i fosforan kwasu laurylowego.