



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226100

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 06 82
(21) PV 4258-82

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 01 06 86

(51) Int. Cl.³
C 23 F 15/00

(75)

Autor vynálezu

BARTOŇ KAREL ing. CSc.,
CHOCHOLOUŠEK JAROSLAV ing.,
JAROŠ MIROSLAV RNDr.,
RŮŽIČKA RADOMÍR, PRAHA,
SAIDL MILAN,
KNOTEK FRANTIŠEK, VELVARY

(54) Vrstva k zabezpečení přilnavosti organických povlaků na povrchu hliníku a jeho slitin a způsob její výroby

Vynález se týká vrstvy k zabezpečení přilnavosti organických povlaků na povrchu hliníku a jeho slitin s obsahem hliníku nejméně 40 %, i na hliníkových povlacích a povlacích ze slitin hliníku nanesených jakoukoliv technologií na jiné kovy, zejména na uhlíkovou ocel a litinu.

Přesto, že se hliník v běžných, například atmosférických podmínkách vyznačuje vysokou korozní odolností, je třeba jej pro řadu technických účelů opatřit organickými ochrannými povlaky, které jednak podstatně zvyšují životnost, jednak umožňují dosáhnout dalších účinků, například estetických. Takovéto účinky nelze zabezpečit jinými způsoby povrchové úpravy hliníku.

Výrobky z hliníku se při styku s atmosférou pokrývají souvislou vrstvou oxidu hlinitého, který je sám o sobě nositelem vysoké korozní odolnosti tohoto kovu. Tyto vrstvy vznikají též při výrobě hliníkových polotovarů tvářením zastudena anebo při odlévání. Totéž platí pro hliníkové povlaky a povlaky ze slitin hliníku vytvářené kontinuálními nebo přetržitými technologiemi pokovování v taženině, vakuového napařování, žárového nástřiku apod.

Strukturní a chemická nestejnorodost hliníku a jeho slitin podmíněná technologickými vlivy je důvodem nestejnorodosti přirozené oxidové vrstvičky na jeho povrchu. Tato nestejnorodost má za

následek jednak nerovnoměrné projevy koroze a jednak působí potíže při zabezpečování rovnoměrné jakosti organických povlaků, zejména jejich přilnavosti. Tento problém se obvykle řeší odstraněním původní oxidové vrstvičky, například mořením v silně alkalických vodných roztocích, a vytvářením umělých vrstev chemickou nebo elektrochemickou cestou, jako je anodická oxidace, chemická oxidace, chromátování a fosfátování. Všem těmto operacím musí předcházet důkladné odmaštění obvykle alkalickými prostředky nebo organickými rozpouštědly. Odmaštění alkalickými vodnými roztoky se popřípadě sdružuje do společné operace, která současně odstraňuje přírodní oxidovou vrstvičku.

Jinou známou alternativou řešení problematiky přilnavosti organických povlaků na hliníku je použití základních nátěrových hmot, které jsou schopny chemicky reagovat s oxidovou vrstvičkou na hliníku, případně s hliníkem samým.

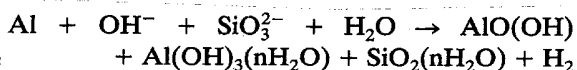
Všechny tyto dosud používané způsoby mají řadu technických a ekonomických nevýhod. Vytváření účinných konverzních vrstev vyžaduje více-
cestupňové technologie obvykle se sledem operací, které používají jak alkalických tak kyselých vodných roztoků, případně roztoků s obsahem chromanových iontů. Mezi jednotlivé operace je třeba zařazovat oplachy. Klasické postupy vytváření

konverzních vrstev na hliníku tedy vyžadují značně rozsáhlá technologická zařízení a jsou svázány s nákladnými a investičně náročnými operacemi likvidace odpadů, zejména používá-li se toxických prostředků například odvozených ze sloučenin šestimocného chromu. V souvislosti s technologickou složitostí a s potřebou udržovat vyšší teploty několika pracovních lázní jsou dosud běžné procesy náročné na spotřebu energie a na kvalifikovanou obsluhu. Zvlášť vysokými nároky na energii se vyznačuje elektrolytická oxidace. Vytváření organických mezivrstev k zabezpečení přilnavosti organických povlaků pomocí reaktivních základních barev je vždy operací navíc, což komplikuje proces z hlediska nároků na pracovní prostory, technologické časy, pracnost i materiálové náklady.

Uvedené nevýhody odstraňuje vrstva k zabezpečení přilnavosti organických povlaků na povrchu hliníku a jeho slitin podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že vrstva je tvořena krystalickým hydroxidoxidem hlinitým, gelem hydroxidu hlinitého a gelem kyseliny křemičité, přičemž přepočítaný celkový obsah kysličníku hlinitého v této vrstvě je k přepočítanému celkovému obsahu kysličníku křemičitého v poměru 20 : 1 až 2 : 1. Celková plošná hmotnost této vrstvy je v rozmezí od 0,1 do 10 g . m⁻². Předmětem vynálezu je i nalezení způsobu výroby této vrstvy. Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že se hliníkový povrch upraví ponorem nebo postřikem pomocí přebytku vodného roztoku, obsahujícího ionty silikátové a/nebo polysilikátové v množství od 1 g . l⁻¹ do 100 g . l⁻¹ a ionty OH⁻ v takovém množství, aby pH roztoku bylo od 10 do 12,5. Proces probíhá při teplotě od 20 do 100 °C po dobu 3 až 600 s.

Složky vrstvy jsou prostřednictvím krystalických a amorfních hydroxidoxidů, vznikajících přímou reakcí povrchu hliníku s pracovním roztokem, pevně zakotveny na povrchu a jsou stmeleny amorfními – koloidními složkami, zejména hydroxidem hlinitým a kyselinou křemičitou. Takto vzniklá vrstva je velmi tenká, má ale značný specifický povrch, který je základním předpokladem pro účinné fyzikální, sorpční zakotvení nátěrových hmot v průběhu vytváření nátěru a tím i jeho přilnavosti.

Podstata chemických reakcí vedoucích ke vzniku směsné, přilnavé vrstvy podle vynálezu vyplývá z tohoto nestechiometricky vyjádřeného reakčního schématu:



V tomto schématu je SiO₃²⁻ symbolem pro mono- i polysilikátové ionty, AlO(OH) pro vznikající krystalické hydroxidoxidy hlinité, například typu böhmity, Al(OH)₃(nH₂O) označuje gel hydroxidu hlinitého a SiO₂(nH₂O) gél kyseliny křemičité. Kombinace gelů hydroxidu hlinitého a kyseliny křemičité ve vrstvě je pro daný proces zvlášť

výhodná, protože řízení pH pracovního prostředí a dalších podmínek vytváření vrstvy umožní využít opačných nábojů koloidních částic obou druhů gelů a vytvoří podmínky pro jejich vzájemnou koagulaci. To podporuje soudržnost vrstvy. Podstatným rysem děje je, že probíhá selektivně na reakčním rozhraní, což souvisí s poklesem hodnoty pH na tomto rozhraní v důsledku reakční spotřeby iontů OH⁻. Tato skutečnost je výhodná i z technologického hlediska, protože soustřeďuje tvorbu a koagulaci gelů hydroxidu hlinitého a kyseliny křemičité na toto rozhraní a brání, aby se pracovní roztok znehodnocoval sraženinami zkoagulovaných gelů.

Jak vyplývá z naznačeného reakčního mechanismu, vzniká vrstva reakcí hliníku s vodným roztokem alkalické reakce, který obsahuje mono- či polysilikátové ionty. Tato skutečnost umožňuje, aby při vhodném složení pracovního prostředí a volbě technologických veličin, jako je teplota, rychlost proudění a reakční doba, bylo možno proces formulovat jako jednostupňový, zabezpečující v jedné operaci odmaštění, odstranění přírodní oxidové vrstvičky a vlastní vytvoření vrstvy podle vynálezu uvedených vlastností.

Základní složení pracovního prostředí je založeno na složkách, které nepůsobí žádné hygienické ani ekologické potíže. S ohledem na velmi malou plošnou hmotnost vrstvy je vznik vodíku zanedbatelný. Protože se základním reakčním mechanismem ochuzuje pracovní prostředí výhradně o ionty OH⁻ a SiO₃²⁻ a vlastní reakční mechanismus brání znečišťování prostředí sloučeninami hliníku, je údržba lázní velmi jednoduchá a omezuje se na udržování potřebné koncentrace iontů OH⁻, hodnoty pH a SiO₃²⁻.

Vynález je v dalším podrobněji osvětlen pomocí uvedení příkladu jeho možného konkrétního provedení.

Příklad

Vrstva podle vynálezu byla vytvořena na pěti druzích materiálu:

M_a – hliníkový plech (Al 99,5)

M_b – plech ze slitiny hliníku typu AlMg₂

M_c – plech ze slitiny hliníku typu AlMgCuSi

M_d – plech ze slitiny hliníku typu AlMgZn

M_e – ploché odlitky ze slitiny typu AlSi₁₂

Základní pracovní roztoky obsahovaly ionty SiO₃²⁻ v těchto koncentracích:

P_a – 1 g . l⁻¹

P_b – 5 g . l⁻¹

P_c – 10 g . l⁻¹

P_d – 30 g . l⁻¹

P_e – 100 g . l⁻¹

Roztoky byly připraveny rozpuštěním metakřemičitanu sodného v destilované vodě, případně zředěním komerčního vodního skla, tj. polysilikátu sodného. Hodnota pH roztoku byla podle potřeby upravena na 12 přísadou hydroxidu sodného.

Pracovní podmínky byly zvoleny takto:

– teplota °C: 20, 40, 60, 80,

- reakční doby s: 3, 5, 10, 30, 60, 600,
- relativní pohyb prostředí vůči povrchu:
 - žádný – prostý ponor,
 - turbulentní – postřík proudem roztoku.

Ve všech případech vznikla vrstva, která zabezpečila potřebnou přilnavost následně nanesených organických povlaků.

Rychlost tvorby vrstvy vzrůstá podle zákonitosti chemické kinetiky se zvyšováním pracovní teploty. Časový průběh růstu vrstvy je charakterizován přibližně logaritmickou závislostí, tj. vrstva narůstá zpočátku velmi rychle a po krátké době se její růst výrazně zpomalí. Kinetika vzniku vrstvy je přibližně lineárně závislá na obsahu SiO_2 v pracovním roztoku.

Přilnavost a korozní odolnost byla zjišťována u tří typů nátěrových systémů, a to u systému na bázi alkydových nátěrových hmot, zasychajících za teploty prostředí, akrylátového nátěrového systému vytvrzovaného při teplotě cca 180°C a nátěrového systému na bázi polyvinylidenfluoridu, a to standardními metodami. Přilnavost byla vyhodno-

cována mřížkovým řezem, hloubením, ohybem a úderem a korozní odolnost zrychlenými zkouškami vzorků s řezy až k podkladovému kovu, vyhodnocovanými rozsahem podkorodování povlaku v okolí řezu, a bylo zjištěno, že přilnavost zkoušených organických povlaků a jejich odolnost proti podkorodování je při jejich nanesení na vrstvu podle vynálezu lepší nebo nejméně stejná jako při použití obvyklých způsobů, předběžné úpravy chemickou oxidací, fosfátováním nebo anodickou oxidací, přičemž způsob vytvoření vrstvy podle vynálezu je jednostupňový proces, který v jedné operaci zajišťuje i odmaštění a odstranění přírodní oxidové vrstvičky, takže je ekonomicky podstatně výhodnější a současně odstraňuje i problém likvidace odpadů. Přináší zjednodušení technologického postupu, úsporu pracovní plochy, energie a umožňuje náhradu dovážených prostředků prostředky tuzemskými.

Vynález je možno využívat ve strojírenství a hutní výrobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vrstva k zabezpečení přilnavosti organických povlaků na povrchu hliníku a jeho slitin, vyznačující se tím, že je tvořena krystalickým hydroxidoxidem hlinitým, gelem hydroxidu hlinitého a gelem kyseliny křemičité, přičemž přepočítaný celkový obsah kyslíčnicku hlinitého v této vrstvě je k přepočítanému celkovému obsahu kyslíčnicku křemičitého v poměru 20 : 1 až 2 : 1.

2. Vrstva podle bodu 1, vyznačující se tím, že její celková plošná hmotnost činí 0,1 až $10\text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$.

3. Způsob výroby vrstvy podle bodu 1, vyznačující se tím, že se hliníkový povrch upraví ponorem nebo postříkáním pomocí přebytku vodného roztoku, obsahujícího ionty silikátové a/nebo polysilikátové v množství od $1\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ do $100\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a ionty OH^- v takovém množství, aby hodnota pH roztoku byla od 10 do 12,4.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že proces probíhá při teplotě od 20°C do 100°C po dobu 3 až 600 s.