

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **204795**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **373633**

(22) Data zgłoszenia: **14.03.2005**

(51) Int.Cl.  
**C23F 15/00 (2006.01)**  
**C08G 77/02 (2006.01)**  
**C23C 18/00 (2006.01)**

(54)

**Sposób wytwarzania ochronnych warstw hybrydowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**18.09.2006 BUP 19/06**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**26.02.2010 WUP 02/10**

(73) Uprawniony z patentu:

**Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Marek Nocuń, Świątniki Górne, PL  
Edward Leja, Kraków, PL  
Władysław Bugajski, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutnicza,  
im. Stanisława Staszica**

**PL 204795 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ochronnych warstw hybrydowych o właściwościach antykorozyjnych.

Technika zol-żel daje szerokie możliwości w zakresie niskotemperaturowej syntezy powłok ochronnych. Składniki powłok zostają wprowadzone najczęściej w fazie ciekłej, co umożliwia uzyskanie homogeniczności składu chemicznego i fazowego na poziomie molekularnym. Dodatkową zaletą tych technik jest to, że umożliwiają wytwarzanie powłok hybrydowych organiczno-nieorganicznych niejednokrotnie o unikalnych właściwościach.

Z polskiego opisu patentowego 180602 znany jest sposób otrzymywania warstw fosforanów wapnia, w szczególności hydroksyapatytu (HA), polegający na tym, że w wodnym roztworze zolu otrzymanym przez rozpuszczenie 7,5 g kwasu askorbinowego w 150 ml 1,46 M octanu wapniowego, do którego dodaje się 8,9 ml 85% kwasu fosforowego i przy pomocy stężonego amoniaku doprowadza się pH zolu do wartości 7-10, korzystnie 9, a następnie miesza się ultradźwiękami przez 2 min, rozcieńcza dwukrotnie alkoholem etylowym, znowu miesza się i zanurza się kształtki srebra, tytanu, niklu lub stali nierdzewnej przeznaczone do pokrycia. Kształtki te oczyszcza się uprzednio i przemywa acetonem i wodą mieszaną ultradźwiękami. Po wyciągnięciu z żelu kształtki poddaje się starzeniu w temperaturze 20°C, a następnie obróbce termicznej w piecu przetrzymując je po godzinie w temperaturze: 50-100°C, korzystnie 60°C; 110-180°C, korzystnie 160°C, następnie w temperaturze 200°C i 400°C. Potem temperatura z szybkością 5°C/min doprowadzana jest do 800-950°C, korzystnie 900°C i w tej temperaturze przetrzymuje się kształtki przez 1 godz. Schładzanie kształtek do temperatury pokojowej prowadzi się z szybkością 1-5°C/min., korzystnie 2°C/min. Grubość otrzymanych warstw można zwiększać przez wielokrotne zanurzanie w zolu i ponowne powtórzenie procesu starzenia i obróbki termicznej. Kształtki z otrzymanymi warstwami fosforanów wapnia znajdują zastosowanie w stomatologii i ortopedii.

Z polskiego opisu patentowego 173384 znana jest powłoka antykorozyjna na metalach, odporna na wysokie temperatury, którą otrzymuje się w procesie elektroforezy w roztworze uprzednio odwirowanego zolu AlOOH. Powleczony element wyjmuje się z roztworu z szybkością 16,5 cm/min, po czym wypala w temperaturze 390°C do 500°C.

Z polskiego opisu patentowego nr 182697 znany jest również sposób wytwarzania powłoki ochronnej na podłożu metalowym polegający na tym, że podłoże metalowe z uprzednio nałożoną znanymi sposobami powłoką fosforanową infiltruje się zolem metyloaminoalkoksylsilanu poprzez zanurzenie w alkoholowym roztworze metyloaminoalkoksylsilanu, sporządzonym w ten sposób, aby stężenie zolu względem krzemu wynosiło 1,5-5,5% wagowych, a lepkość 2-3 cP, po czym podłoże wynurza się z roztworu, korzystnie ze stałą prędkością.

Z polskiego opisu patentowego 202259 znana jest hybrydowa powłoka ochronna powierzchni metalowych, zwłaszcza rur ekranowych kotłów energetycznych, zawierająca środek antykorozyjny X, który stanowi wodny roztwór zawierający jony fosforanowe, dwuchromianowe, magnezowe, chromowe i glinowe oraz sferyczny proszek glinowy powierzchniowo utleniony o średnicy ziaren poniżej 8 µm w ilości do 1600g/dcm<sup>3</sup> roztworu, przy czym stosunek ilości jonów dwuchromianowych do jonów fosforanowych wynosi 0,25-0,35 środek ochronny Y, który stanowią dyspersje sferycznych i/lub płatkowych proszków- aluminium, krzemu oraz kompozycji aluminiowo-krzemowych w żywicach silikonowych oraz mieszaninach organicznych rozpuszczalników, charakteryzuje się tym, że składa się z bezpośrednio przylegającej do chronionej powierzchni metalowej warstwy wewnętrznej, zawierającej środek antykorozyjny oraz związanej z nią warstwy zewnętrznej, zawierającej środek ochronny.

Z polskiego zgłoszenia P-343590 znany jest sposób wytwarzania kompozycji do przygotowywania nanostrukturalnych kształtek i warstw, obejmujący kontaktowanie wodnego i/lub alkoholowego zolu związku pierwiastka wybranego spośród krzemu i metali grup głównych i grup bocznych z rodzajem (związku) zawierającym hydrolizowalne grupy alkoksylowe, który obejmuje co najmniej jeden modyfikowany organicznie alkoksylsilan lub jego prekondensat, w warunkach, które prowadzą do (dalszej) hydrolizy rodzaju i obejmujący następane usuwanie utworzonego i ewentualnie już początkowo obecnego alkoholu, charakteryzujący się tym, że alkohol usuwa się w takiej ilości, że zawartość alkoholu pozostałego w kompozycji wynosi nie więcej niż 20% wagowych.

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania ochronnych warstw hybrydowych zwłaszcza na powierzchniach metalowych, który polega na tym, że sporządza się roztwór (zol) zawierający czteroetyloortokrzemian (TEOS) w ilości 1M, czteroetyloortotytanian (TEOT) w ilości 0-0,5 M, trimetoksyk-

tylsilan (TMOS) w ilości 0,2-1 M i/lub sole metali ziem rzadkich korzystnie neodymu, ceru w ilości 0-0,08 M w przeliczeniu na tlenek, oraz alkohol etylowy o stężeniu 95% w ilości 1-2,5 M. Zawartość składników podano w przeliczeniu na 1 M TEOS. Składniki te miesza się co najmniej 60 minut z szybkością 200 obr/min po czym dodaje się, ciągle mieszając, katalizator korzystnie kwas azotowy o stężeniu 0,5-1 M w ilości 0,02-0,1 M. Całość miesza się co najmniej 120 min przy prędkości 200 obr/min. po czym rozcieńcza się alkoholem etylowym o stężeniu 95% w stosunku 1:1. Z tak sporządzonego roztworu w procesie elektropolimeryzacji w polu elektrycznym o natężeniu 1-10 V/cm osadza się warstwy ochronne złożone z cząstek  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , i/lub  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  o wymiarach nanometrycznych oraz polimeru organicznego powstałego wskutek polimeryzacji dodatków organicznych (głównie TMOS). Czas polimeryzacji wynosi od 1 do 30 min.

#### P r z y k ł a d

Do 1M TEOS-u należy dodać 0,1 M TEOT-u i 0,8 TMOS. Po 30 minutach mieszania należy dodać 2 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  o stężeniu 95% i/lub  $\text{CeCl}_3$ . Całość należy mieszać jeszcze przez 30 min. Po tym czasie, nie przerywając mieszania, dodaje się katalizator ( $\text{HNO}_3$ ) o stężeniu 1M w ilości 0,05 M. Zachodzący proces hydrolizy i kondensacji TEOS-u, TEOT-u i TMOS-u prowadzi do zmian (wzrostu) lepkości roztworu i może doprowadzić do wytworzenia żelu. Proces hydrolizy i kondensacji powinien być kontynuowany przez min. 2 godziny od czasu dodania katalizatora, jednak nie powinien trwać dłużej niż 4 godz., gdyż może to doprowadzić do zżelowania. Zatrzymanie kondensacji osiąga się poprzez rozcieńczenie roztworu alkoholem etylowym o stężeniu 95%. Tak przygotowany zol może być przechowywany przez okres min. 3miesiący. Proces elektroosadzania i elektropolimeryzacji prowadzi się przy natężeniu pola elektrycznego 1V/cm w czasie 30 min. Wytworzona warstwa posiada dobre właściwości ochronne przed korozją chemiczną zwłaszcza w warunkach korozji atmosferycznej i dobrą przyczepność do podłoża i może stanowić podkład pod zewnętrzne warstwy zabezpieczające.

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ochronnych warstw hybrydowych, wykorzystujące technikę syntezy zol-żel, **znamienny tym**, że sporządza się roztwór zawierający czteroetyloortokrzemian (TEOS) w ilości 1M czteroetyloortotylian (TEOT) w ilości 0-0,5 M trimetoksyoktylsilan (TMOS) w ilości 0,2-1 M i/lub sole metali ziem rzadkich korzystnie neodymu, ceru w ilości 0-0,08 M w przeliczeniu na tlenek, oraz alkohol etylowy o stężeniu 95% w ilości 1-2,5 M, składniki te miesza się w czasie co najmniej 60 minut z szybkością 200 obr/min po czym dodaje się, ciągle mieszając, katalizator, korzystnie kwas azotowy o stężeniu 0,5-1 M w ilości 0,02-0,1 M, całość miesza się przez co najmniej 120 min przy prędkości 200 obr/min, po czym rozcieńcza się alkoholem etylowym o stężeniu 95% w stosunku 1:1 z tak sporządzonego roztworu w procesie elektropolimeryzacji w polu elektrycznym o natężeniu 1-10 V/cm osadza się warstwy ochronne złożone z cząstek  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , i/lub  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  o wymiarach nanometrycznych oraz polimeru organicznego powstałego wskutek polimeryzacji dodatków organicznych przy czym czas polimeryzacji wynosi od 1 do 30 min.

