

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
P.R.L.

OPIS PATENTOWY

94685

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C23f 7/26

Zgłoszono: 30.03.74 (P. 169930)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C23F 7/26

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
P.R.L. Rzeczypospolita Ludowa

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Diamond Shamrock Corporation,
Cleveland, Ohio (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek do pokrywania metalu przed malowaniem

Przedmiotem wynalazku jest środek do pokrywania metalu przed malowaniem.

Przy sporządzaniu środka do powlekania wyrobów metalowych zawierającego kwas chromowy należy zwracać uwagę na wartość pH. Na przykład w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3113051 przedstawiono chromianowe powłoki konwersyjne dla powierzchni aluminiowych i podano, że najlepsze pokrycie można uzyskać gdy wartość pH środka do pokrywania jest zawarta w przedziale 1,3–2,2.

Wartość pH może być również ważnym czynnikiem przy otrzymywaniu innych środków do pokrywania, które zawierają kwas chromowy lecz nie dają pokryć o charakterze powłok konwersyjnych. Dla przykładu w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3630789 przedstawiono roztwór do obróbki powierzchni metalu, który może nie zawierać jonów takich, jak fluorkowe jak również silnych kwasów atakujących metalowy przedmiot, jednakże roztwór ten sporządza się przy dokładnej kontroli wartości pH, którą utrzymuje się w granicach 1,8–5,0, aby zapobiec reakcji składników środka przed jego nałożeniem.

Jeden z kierunków rozwoju badań nad ulepszeniem środków do pokrywania w postaci roztworów do których mogą również należeć środki wiążące jak podano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3382081, dotyczył mieszanin zawierających sproszkowany metal, zwłaszcza sproszkowany cynk. Na przykład w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3671331 przedstawiono zastosowanie dokładnie rozdrobnionego cynku szczególnie do otrzymywania pokryć wiążących. Opisano tam środek zawierający substancję stanowiącą źródło sześciowartościowego chromu, na przykład kwas chromowy oraz substancję redukującą sześciowartościowy chrom.

Środek do pokrywania, który jako składniki zasadnicze zawiera sproszkowany cynk i kwas chromowy opisano także w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3687738.

Znanych jest wiele substancji zdolnych do redukcji sześciowartościowego chromu, które mogą być stosowane w środkach do pokrywania powierzchni przed malowaniem.

Substancje redukujące o charakterze kwasowym takie jak kwas bursztynowy i inne kwasy dwukarboksylowe zawierające do 14 atomów węgla przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3382081.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3519501 przedstawiono mieszaninę kwasów jedno- trój- lub wielokarboksylowych z dodatkowymi substancjami organicznymi. Substancje redukujące o chara-

kterze kwasowym opisano także w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3535166 i 3535167.

Zasadniczo wszystkie środki do pokrywania przed malowaniem są roztworami wodnymi co jest podyktowane względami ekonomicznymi. Jednakże w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3437531 podano, że jako środowisko ciekłe środków lub dodatki do środowiska ciekłego można stosować mieszaniny chlorowanych węglowodorów z alkoholami trzeciorzędowymi, na przykład trzeciorzędowym alkoholem butylowym i innymi alkoholami.

Jest rzeczą bardzo istotną przy sporządzaniu środków do pokrywania, aby nie następowało przedwczesne żelowanie i aby uzyskana kąpiel posiadała zwiększoną stabilność. Żelowanie jest zjawiskiem bardzo niekorzystnym gdyż jest to proces praktycznie nieodwracalny.

Obecnie stwierdzono, że środek do pokrywania, który w postaci kąpeli wykazuje zwiększoną trwałość można otrzymać poprzez uregulowanie pH odpowiednim składnikiem podstawowym, który to składnik zawiera kwas chromowy i ewentualnie substancję redukującą sześciowartościowy chrom. Fakt, że należy regulować pH składnika podstawowego a nie końcowej mieszaniny, stanowiącej środek do pokrywania jest nieoczekiwany. Przez takie uregulowanie pH zwiększa się nie tylko trwałość kąpeli. Otrzymane w następstwie na metalowych powierzchniach pokrycia lepiej przylegają do warstwy wierzchniej co ma znaczenie, zwłaszcza przy występowaniu naprężeń ścinających.

Przedmiotem wynalazku jest środek do pokrywania metalu przed malowaniem, zapobiegający korozji, który składa się ze sproszkowanego cynku oraz składnika podstawowego. Składnik podstawowy zawiera w środowisku wodnym, ewentualnie z dodatkiem trzeciorzędowych alkoholi lub chlorowanych węglowodorów, kwas chromowy, substancję redukującą sześciowartościowy chrom z kwasu chromowego oraz substancję regulującą pH. Kwas chromowy oraz substancja redukująca są zawarte w ilości zapewniającej pH wody poniżej wartości 0,8, natomiast substancja regulująca pH jest zawarta w ilości zapewniającej pH składnika podstawowego w zakresie 0,8–6.

Składnik podstawowy do przygotowania środka według wynalazku zawiera jako główny składnik kwas chromowy, który stanowi źródło sześciowartościowego chromu. Chrom może pochodzić także z innych związków na przykład z trójtlenku chromu bądź bezwodnika kwasu chromowego. Aczkolwiek składnik podstawowy może zawierać niewielką ilość kwasu chromowego, na przykład 10 gramów CrO_3 w litrze, w celu uzyskania pewnego wpływu rozcieńczenia podczas przygotowywania środka do pokrywania można stosować większe stężenie kwasu chromowego, na przykład równoważne 200–500 gramom CrO_3 w litrze wody. Można także zmniejszyć do minimum ilość wody osiągając znaczne stężenie kwasu chromowego w składniku. Składnik podstawowy zawiera zwykle 20–200 gramów kwasu chromowego na litr bez względu na to, czy jest użyty bezpośrednio po sporządzeniu czy też jest sporządzany przed użyciem.

Jak wspomniano znanych jest wiele substancji zdolnych do redukowania sześciowartościowego chromu, które znajdują zastosowanie w środkach do pokrywania przed malowaniem. Jednakże składnik podstawowy środka według wynalazku powinien zawierać taką substancję redukującą lub mieszaninę substancji redukujących, które w znacznej ilości rozpuszczają się w wodzie a które dają na metalowym przedmiocie pokrycie nierozpuszczalne w wodzie. Ze względu na wydajność i zastosowanie składnik podstawowy środka korzystnie zawiera substancję redukującą całkowicie rozpuszczalną w wodzie.

Najkorzystniej składnik podstawowy środka zawiera taką substancję redukującą, która wykazuje ograniczoną zdolność lub brak zdolności redukowania sześciowartościowego chromu podczas sporządzania składnika podstawowego. Ponadto ze względów ekonomicznych korzystne są reduktory kwaśne, zwłaszcza kwas bursztynowy i inne kwasy dwukarboksylowe zawierające do 14 atomów węgla, znane z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3382081. Kwasy te z wyjątkiem kwasu bursztynowego, można stosować pojedynczo, można użyć ich wzajemną mieszaninę lub mieszaninę z innymi związkami organicznymi, na przykład z kwasem asparaginowym, amidem kwasu akrylowego lub bursztynowego.

Jako substancję redukującą składnik podstawowy środka według wynalazku może także zawierać mieszaninę kwasów jedno- trój- i wielokarboksylowych w połączeniu z dodatkowymi związkami organicznymi, jak opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3519501.

Szczególnie użyteczne są substancje redukujące przedstawione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3535166 oraz 3535167. Reduktory te zapewniają łatwo pH wodnych roztworów kwasu chromowego poniżej wartości 0,8.

Jako środowisko ciekłe składnik podstawowy środka według wynalazku zawiera wodę ewentualnie z dodatkiem chlorowanych węglowodorów lub trzeciorzędowych alkoholi, takich jak trzeciorzędowy alkohol butylowy i inne alkohole. Przy doborze fazy ciekłej składnika podstawowego, należy brać pod uwagę względy ekonomiczne. Tak więc faza ciekła powinna zawierać ciecz łatwo dostępną.

Podstawowy składnik środka według wynalazku zawiera także substancję regulującą pH. Cechą określającą przydatność substancji regulującej pH jest jej dostateczna rozpuszczalność w wodnym roztworze kwasu chromowego w celu utrzymania odpowiedniej wartości pH składnika podstawowego, przy czym musi ona być tak dobrana, aby pokrycie uzyskane po nałożeniu i wysuszeniu środka było nierozpuszczalne w wodzie.

Dodatkową cechą określającą przydatność tego czynnika jest jego chemiczna obojętność na kwas chromowy, to znaczy że w roztworze składnika podstawowego winien ewentualnie nieznacznie redukować sześciowartościowy chrom z kwasu chromowego. Redukcja sześciowartościowego chromu powinna być zasadniczo bądź całkowicie funkcją substancji redukującej. Tym nie mniej bierze się pod uwagę użycie substancji regulującej pH, która może wywierać słabe działanie redukujące na sześciowartościowy chrom, jak długo działanie takie będzie kompensowane dostarczaniem wystarczających ilości kwasu chromowego dla reakcji z reduktorem, na przykład gdy stosunek molowy CrO_3 do reduktora po uregulowaniu wartości pH wynosi 0,5 : 1, bądź gdy stosunek ten pozwala na uzyskanie pokrycia o żądanych cechach, jak odporność na korozję i nierozpuszczalność w wodzie.

Przykładami substancji utrzymujących odpowiednie wartości pH są nieorganiczne tlenki metali i wodorotlenek litu. Cięższe metale w grupie IA układu okresowego to jest sód i potas, mogą być przydatne do utrzymania odpowiedniej wartości pH. Jednakże stwierdzono, że otrzymane w następstwie pokrycia przedmiotów metalowych rozpuszczają się w wodzie. Dlatego też metale te nie są odpowiednie jako substancje regulujące pH składnika podstawowego środka według wynalazku. Odpowiednimi do tego celu są tlenki i wodorotlenki metali grupy IIA układu okresowego na przykład tlenek wapnia, bądź metali grupy pobocznej leżącej na prawo od grupy IIA, jak na przykład tlenek cynku z grupy IIB.

Jako substancję regulującą pH można również stosować wodorotlenek wapnia, tlenek magnezu i tlenek strontu, przy czym tlenek cynku jest szczególnie korzystny ze względu na wydajność.

Substancję regulującą pH dodaje się do składnika podstawowego w takiej ilości, aby jego pH wynosiło 0,8–6, przy czym ze względów ekonomicznych stosuje się ilości zapewniające pH składnika podstawowego w zakresie 1–3 w którym kwas chromowy jest obecny w ilości 10–500 g/l. Ilość ta jest oczywiście zależna od stężenia kwasu chromowego, a także od innych parametrów, na przykład od stężenia reduktora czy zdolności zobojętnienia środowiska przez samą substancję regulującą pH. Jest więc możliwe określenie końcowego pH składnika podstawowego na podstawie ilości dodanej substancji regulującej pH.

Po sporządzeniu składnika podstawowego o odpowiedniej wartości pH składnik ten miesza się z pozostałymi składnikami środka do pokrywania takimi jak sproszkowany cynk. Sproszkowany cynk zawsze zawiera pewną ilość tlenu, przy czym stwierdzono, że lepsze pokrycie otrzymuje się przez wprowadzenie dodatkowej ilości tlenu cynku do składnika podstawowego.

Sproszkowany cynk może zawierać 12–15% wagowych tlenu albo więcej w stosunku do całkowitej masy cynku, przy czym najczęściej zawartość tlenu w cynku wynosi mniej niż 10% wagowych, na przykład 3–5%. Zawartość tlenu w cynku stosowanym do otrzymywania środka według wynalazku może zmieniać się w szerokim zakresie, co nie wpływa na pogorszenie właściwości pokrycia.

Wiadomo, że cynk w postaci ziarnistej zawiera małe ilości domieszek, na przykład zawartość żelaza i ołowiu nie przekracza 0,2% a zawartość kadmu 0,1% wagowego. Cynk można jednakże celowo mieszać z innymi sproszkowanymi metalami, na przykład może on zawierać do 20% wagowych i więcej glinu.

Cynk można wstępnie mieszać z częścią składników środka według wynalazku. Mieszanki takie sporządza się z cieczy organicznych na przykład glikolu dwuetylenowego i środka zagęszczającego jak hydroksyetyloceluloza ewentualnie z dodatkiem heteropolisacharydów. Mieszanki te przygotowuje się również w wodzie, przy czym mogą one dodatkowo zawierać dyspergującą w wodzie substancję organiczną i/lub środki powierzchniowo-czynne. Zawierają one zwykle 0,1–3% wagowych środka zagęszczającego.

Środek według wynalazku nakłada się na metal znanymi sposobami na przykład przez zanurzanie, metodą pokrywania rolkowego, przez wlewanie, metodą natrysku bezpowietrznego za pomocą szczotek obrotowych, natrysku ciśnieniowego bądź stosując połączenie powyższych metod na przykład natrysku z jednoczesnym użyciem szczotek obrotowych. Otrzymane pokrycie zawiera około 215–53800 mg sproszkowanego cynku na m^2 powierzchni. Ilość cynku zależy od pokrywanego przedmiotu, ilości pokryć, zastosowania oraz od tego czy ma być nałożona warstwa wierzchnia.

Po nałożeniu pokrycia suszy się je, często wprost na powietrzu w temperaturze pokojowej, bądź metodą przyspieszoną na powietrzu ale w podwyższonej temperaturze około 95°C i wyższej. Takie suszenie jak przez wypalanie powoduje powstanie na metalowym przedmiocie warstwy nierozpuszczalnej w wodzie. Wypalanie przeprowadza się w temperaturach nie przekraczających $230\text{--}535^\circ\text{C}$, aczkolwiek w przypadku nakładania warstwy wierzchniej można przeprowadzać suszenie w bardziej umiarkowanych temperaturach, na przykład $135\text{--}163^\circ\text{C}$, a następnie po nałożeniu warstwy zewnętrznej poddać przedmiot wypalaniu. W przypadku suszenia

w wyższych temperaturach ogrzewanie może być przeprowadzone w ułamku sekundy, ale zazwyczaj jest prowadzone w ciągu nieco dłuższego czasu, na przykład około minuty przy niższej temperaturze.

Metalowa powierzchnia pokryta środkiem według wynalazku nadaje się do powlekania wierzchnią warstwą farby podkładem, na przykład nałożonych elektrolitycznie, podkładem dającym się spawać, który można stosować przed zgrzewaniem oporowym, a także emalią, pokostem lub lakierem. Ponieważ warstwa zewnętrzna lepiej przylega do pokrytej powierzchni metalu niż do powierzchni niepokrytej, farby często nakłada się na powierzchnie pokryte. Farby takie mogą zawierać pigment w spoiwie lub nie zawierać pigmentu jak na przykład lakiery celulozowe, pokosty żywiczne i pokosty olejowo-żywiczne jak pokost tungowy. Farbami mogą być farby o ograniczonej ilości rozpuszczalnika lub wody, na przykład zawierające lateks lub rozpuszczalne w wodzie żywice takie, jak modyfikowane lub rozpuszczalne żywice alkidowe, lub też zawierające reaktywne rozpuszczalniki na przykład pokosty i poliuretany. Można również stosować farby olejne, farby otrzymywane z żywicy fenolowych, żywicy alkidowych ograniczonej ilości rozpuszczalnika, żywicy epoksydowych, oktylowych, winylowych, poliwinylbutyrolowych a także farby olejno-woskowe zawierające, na przykład olej lniany z woskiem parafinowym. Farby można używać do wykańczania.

Jeżeli pokryty przedmiot ma być spawany można stosować zgrzewanie oporowe, jak zgrzewanie punktowe, albo spawanie szwowe, na przykład przy użyciu elektrod wałkowych.

Jest wskazane, aby przed nałożeniem środka na metalowy przedmiot usunąć z powierzchni metalu zanieczyszczenia przez dokładne oczyszczenie i odtłuszczenie. Powierzchnię odtłuszcza się za pomocą takich środków jak metakrzemian sodu, soda kaustyczna czterochlorek węgla, trójchloroetylen itp. Stosując handlowe, alkaliczne środki czyszczące, na przykład wodny roztwór obojętnego fosforanu sodu z wodorotlenkiem sodu można połączyć proces mycia z łagodnym działaniem ściągającym. Jednocześnie z czyszczeniem przedmiot można poddać procesowi wytrawienia na przykład silnym kwasem organicznym.

Następujące przykłady ilustrują środek według wynalazku nie ograniczając zakresu wynalazku.

Do badań przygotowano typowe stalowe płytki o wymiarach 10 cm X 20 cm wszystkie walcowane na zimno, ze stali węglowej o niskiej zawartości węgla, najpierw przez wyszorowanie porowatą podkładką czyszczącą z włókna syntetycznego zaimpregnowanego materiałem ściernym. Następnie wyszorowane płytki zanurzano do typowego roztworu czyszczącego zawierającego chlorowany węglowodór i utrzymywany w temperaturze około 85°C, bądź zawierającego 28–140 g na 4,5 l wody, mieszaniny 25% wagowych fosforanu trójpotasowego i 75% wagowych tlenku potasowego. Alkaliczną kąpiel utrzymuje się w temperaturze około 65–85°C. Po wyjęciu z roztworu czyszczącego płytki spłukuje się ciepłą wodą i korzystnie suszy.

Składnik podstawowy środka przygotowuje się oddzielnie mieszając w 500 ml wody 20 g kwasu chromowego, 3,33 g kwasu bursztynowego i 1,67 g imidu kwasu bursztynowego. Gdy pH roztworu osiągnie wartość 0,8 lub niższą składnik ten stosuje się jako „porównawczy”, natomiast gdy jego pH doprowadza się do wartości wyższych niż 0,8 przez dodatek substancji regulującej pH, powstaje w ten sposób składnik. Jest gotowy do sporządzenia środka według wynalazku. Otrzymany składnik miesza się z innymi składnikami środka do pokrywania metalu przed położeniem farby, wprowadzając 150 g pyłu cynkowego na litr. Czyste płytki testowe pokrywa się przez zanurzenie w środku i wyjęcie, przy czym nadmiar środka ścieka z płytek, które następnie wypala się w piecu w temperaturze 288°C w ciągu 4,5 minut.

Innymi składnikami środka są 500 ml wody, 1,5 g heteropolisacharydowego czynnika dyspersyjnego, 1 ml formaliny oraz jedna kropla środka zwilżającego którym jest zmodyfikowany, niejonowy poliepoksydowy związek addycyjny którego lepkość w cP wynosi 180 w temperaturze 25°C, a gęstość w tej samej temperaturze wynosi około 1,04 g/ml. Do składników tych należy także pył cynkowy. Q ile nie podano inaczej, jest to pył cynkowy L-15 produkcji American Smelting and Refining Co. Pył ma przeciętny wymiar cząsteczki około 5,1–5,3 mikronów, przy czym 7–11% cząsteczek ma wymiar większy niż 10 mikronów, a 5–8% wagowych cząstek tego pyłu ma wymiar mniejszy niż 2 mikrony.

Na płytki przed pokryciem farbą nakłada się wierzchnią warstwę dostępnego w handlu podkładu dającego się spawać o dużej zawartości cynku, o ciężarze właściwym 1,96 g/ml i początkowej objętości osadu 30%. Zawiera on 64% wagowych substancji nielotnych. Składnik pełniący rolę spoiwa jest sporządzony z żywicy epoksydowej o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Przed użyciem lepkość tego podkładu zostaje na tyle zmniejszona, że odpowiada ona 45 sekundom wypływu mierzonemu na viskozymetrze wypływowym nr 4 Forda. Zmniejszenia lepkości uzyskuje się przez dodatek rozpuszczalnika aromatycznego uzyskanego na drodze syntezy z ropy i mającego temperaturę zapłonu 64–67°C. Podkład nanosi się na wszystkie płytki rozsmarowując go od góry do dołu płytki prętem, aż do otrzymania gładkiej, jednorodnej warstwy podkładu na każdej z płytek. Tak otrzymane pokryte płytki suszy się w piecu w ciągu 4 minut w temperaturze około 288°C.

Następnie mierzy się adhezję pokrycia na płytce pod działaniem siły tnącej wykonując test na ciągnięcie. W tym teście płytka zostaje najpierw naoliwiona po obu stronach lekkim olejem. Następnie poddaje się ją testowi

na ciągnięcie, a potem naciskowi, aby przywrócić jej pierwotny kształt i ostatecznie, ale już bez oliwienia ponownie poddaje się testowi na ciągnięcie. Po zakończeniu tego testu płytkę wyciera się do czysta i wizualnie ustala procent odśloniętego czystego metalu, bądź też procent warstwy krawędziowej pozostałej na płytce. Płytki porównuje się ze sobą i ustala procentową pozostałość wizualnie albo przez zanurzenie ich na 20 sekund w roztworze siarczynu miedzi, zawierającym 160 gramów siarczynu miedzi w 1 litrze wody. Ułatwia to ustalenie jaki procent płytki jest pozbawiony pokrycia dzięki zdolności tworzenia przez siarczyn miedzi warstewki na powierzchni stali, a nie na wypolerowanym cynku. Oznacza to, że miedź przechodząca z siarczynu miedzi nie osadzi się na pokryciu, w którym cynk został wypolerowany podczas ścierania ale nie usunięty na tyle aby odślonił stal. Poddanie płytki dwukrotnemu testowi na ciągnięcie odpowiada warunkom zaobserwowanym w przemyśle, na przykład w przemyśle samochodowym, gdzie jak wspomniano, płytki pokryte warstwą podkładu często poddawane są pięciu i większej ilości operacji, takich jak rozciąganie, ściskanie, przycinanie, dziurkowanie i zginanie.

Do przeprowadzenia testu na ciągnięcie używa się maszyny do badań wytrzymałościowych pod nazwą Tinius Olsen Ductomatic Sheet Metal Tester, Model BP-612-N. Maszyna ta jest powszechnie używana w przemyśle stalowym dla określenia ciągliwości płytek stalowych. Na ogół przeprowadza się to w ten sposób, że płytka stalowa o wymiarach 4,5–30,5 cm jest zamocowana pomiędzy matrycą górną i matrycą dolną, z których każda ma centralnie umieszczoną szczelinę, co pozwala metalowej wypycharce na poruszanie się do góry przez wspomniane matryce na wybraną odległość. Wypycharka powoduje przesuwanie płytki w szczelinie do góry, wywołując ciągnięcie i rozciąganie części płytki poprzez część współdziałającej powierzchni matrycy. Matryca dolna o przybliżonych wymiarach 8,9 X 15,2 X 1,9 cm jest w ten sposób umieszczona, że jej centralna szczelina o wymiarach 5 X 2 cm jest usytuowana bezpośrednio nad wypycharką.

Płytką, która ma być badana, zostaje umieszczona płasko w poprzek matrycy dolnej w ten sposób, że część płytki wystaje z jednego końca. Matryca górna o wymiarach zasadniczo zbliżonych do matrycy dolnej zostaje wówczas umieszczona na górnej części płytki badanej; jej centralna szczelina jest usytuowana ponad metalową wypycharką. Matryca dolna ma na swej górnej powierzchni dwie wystające krawędzie umiejscowione w poprzek jej szerokości, każda po innej stronie wspomnianej szczeliny o kształcie odwróconej litery U. Niższa część matrycy górnej posiada dwie bruzdy w kształcie litery U, każda o głębokości około 0,6 cm, po obu stronach szczeliny i w poprzek jej szerokości. Krawędzie są dostatecznie dopasowane do odpowiadających im rowków, powodując tym samym mocniejsze uchwycenie badanej płytki. Taka konfiguracja krawędzi – bruzda stwarza dwie powierzchnie oparcia podlegające tarcia. W każdym rogu matrycy dolna posiada trzpień wystający ku górze tak, aby mógł być wpasowany w odpowiednią szczelinę matrycy górnej. Ich zadaniem jest zachowanie stabilności matrycy podczas przeprowadzania testu i nie dotykają one do badanej płytki.

Gdy matryca górna znajdzie się na swoim miejscu, odpowiedni zawias zostaje opuszczony na jej górną część i zaciśnięty. Wystająca z matrycy część badanej płytki zostaje zaciśnięta. Postępując w ten sposób uzyskuje się bardziej trwałe zamocowanie około połowy płytki, i podczas przeprowadzania testu tylko druga połowa płytki będzie mogła poruszać się i być ciągnięta.

Po zaciśnięciu konieczne obciążenie przyrządu wynosi 1360 kg, szybkość tarczy naciągającej przyrządu jest nastawiona na 10, a wypycharka pozwala się na ruch ku górze na odległość około 6,3 cm. Podczas tego ruchu, mniej więcej około 1,3 cm drogi początkowej jest podyktowane koniecznością przesunięcia kopulastej wypycharki, aby dotknęła do płytki, zaś pozostałe 5 cm drogi wypycharki powoduje przeciągnięcie płytki przez sąsiadujące ze sobą powierzchnie matrycy.

W typowym procesie dla stali o grubości 0,91 cm wypycharka pod działaniem siły 1133–1800 kG porusza się ku górze. Połowa badanej płytki zostaje przeciągnięta w poprzek płaszczyzn nośnych. Dwie z nich stanowią brzożki rowków w układzie, rowek-krawędź. Trzecią płaszczyznę nośną stanowi krawędź szczeliny matrycy górnej równoległa i najbliższej położona w stosunku do rowka, którego brzożki stanowią dwie uprzednio wspomniane płaszczyzny nośne. Część płytki faktycznie poddana testowi ma zasadniczo wymiary 4,45 X 6,35 cm. Dla stali o grubości 0,91 cm wystająca część stanowi zazwyczaj 20–25% długości próbki metalu, poza jej pierwotną długością zbadaną, po drugim ciągnięciu. Po takim ciągnięciu, zasadniczy układ płytki posiada w części środkowej kształt litery U odkształconej ku górze około 5 cm od pierwotnej płaskiej powierzchni. Badania odporności płytek na korozję prowadzi się przez spryskiwanie roztworem standardowej soli (mgła) dla farb i glazur według opisu w ASTM B-117-64. W teście tym płytki zostają umieszczone w komórze utrzymywanej w stałej temperaturze, w której są poddawane subtelnemu natryskowi 5% roztworem soli w postaci mgły przez okres czasu podany w przykładach. Po wyjęciu z komory płytki są spłukiwane wodą i następnie suszone. Wielkość korozji, to jest czerwonej rdzy na badanych płytkach określa się wzrokowo porównując płytki ze sobą.

Przykład 1. Środek do pokrywania przed malowaniem sporządza się wyżej opisanym sposobem. Składnik podstawowy „porównawczego” środka ma wartość $pH=0,7$, natomiast składnik podstawowy środka

według wynalazku posiada pH doprowadzone do wartości 1,3 przez dodanie 14 g tlenku cynku na litr. Uzyskany środek do pokrywania przed malowaniem zawiera 150 g/l uprzednio opisanego cynku o zawartości 2,9% tlenku cynku. W tablicy 1 podano wartość pH dla środka zawierającego „porównawczy” i „regulowany” składnik podstawowy. Płytki posiadają pokrycia o ciężarach podanych dla chromu i cynku również w tablicy 1.

Niektóre płytki zostają zgięte (uformowane) i następnie poddane opisanemu powyżej testowi odporności na korozję przez natrysk roztworem soli, a inne pokrywa się wierzchnią warstwą podkładu jak to uprzednio opisano. Niektóre z płytek zostają zgięte i poddane testowi przez natrysk roztworem soli, inne testowi na ciągnięcie. Wyniki wszystkich tych testów są przedstawione w tablicy 1, z wyjątkiem danych odnośnie korozji przy zginaniu. Te ostatnie świadczą o wyższości pokrycia uzyskanego za pomocą składnika podstawowego z regulowaną wartością pH. Podobne wyniki uzyskano w przypadku korozji na przedniej części płytek.

Tablica 1

Środek do pokrywania przed malowaniem zawierający składnik	Wartość pH składnika podstawowego.	Wartość pH środka	Ciężar pokrycia mg/m ²		Podwójne ciągnięcie % pozostałej warstwy	Test odporności na korozję prowadzony za pomocą natrysku roztworem soli	
			Cr	Zn		warstwa środka	warstwa wierzchnia
Porównawczy (nieregulowany)	0,7	3,9	333	3659	26	7	1
Regulowany	1,3	5,5	344	4187	99	3	0

Jak widać pokrycie środkiem zawierającym składnik podstawowy z regulowaną wartością pH posiada większy ciężar. Pokrycie to jest nieznaczne dla chromu i średniej wielkości dla cynku, odporność na korozję jest znacznie zwiększona. Wyniki prób ciągnięcia są bardzo dobre dla składnika z regulowaną wartością pH bez względu na to, że masa pokrycia otrzymanego ze środka według wynalazku jest większa.

Przykład II. Środek do pokrywania przed malowaniem przygotowuje się jak w przykładzie I, a pH składnika podstawowego doprowadza się do wartości około 1,3 przez dodanie tlenku cynku w ilości 14 g/l. Sporządza się środek zawierający składnik podstawowy o regulowanej wartości pH oraz środek zawierający składnik o nieregulowanym pH, przy czym każdy z nich zawiera 150 g ziarnistego cynku w litrze. Stosuje się ziarnisty cynk o średnim wymiarze cząstki 3,2 mikrona, przy czym 1% wagowy ma wymiar większy niż 10 mikronów, a wszystkie cząstki mają wymiar mniejszy niż 13 mikronów. Ziarnisty cynk zawiera 17% wagowych cząstek o wymiarze mniejszym niż 2 mikrony i 3,6% tlenku. Cynk ten uzyskano w postaci miałkiej frakcji z procesu klasyfikacji pyłu cynkowego L-15. Miałką frakcję otrzymuje się w klasyfikatorze cząstek Donaldsona produkcji Donaldson Company, Inc., Corad Division w ten sposób, że do komory obrotowej automatycznie doprowadzany jest dostępny w handlu pył cynkowy, L-15 z jednoczesną korektą trzech zmiennych parametrów procesu, to jest przepływu powietrza, prędkości wirnika i sposobu powstawania wiru.

W ten sposób klasyfikator, który jest bardziej szczegółowo opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3491879 kontroluje siłę oporu i siłę odśrodkową na wlocie cząstek. Przy pomocy tego procesu, ze strefy wirowania otrzymuje się miałką frakcję, podczas gdy oddzielona frakcja grubszych cząstek cynku jest skierowana na obwód aparatu. Płytki pokrywa się środkami a następnie wierzchnią warstwą podkładu w sposób wyżej opisany.

Płytki pokryte środkiem zawierającym składnik podstawowy o nieregulowanym pH posiadają pokrycia o ciężarze 244 mg/m² dla chromu, oraz 333 mg/m² dla cynku. Ciężar pokrycia uzyskanego ze środka według wynalazku wynosi 450 mg/m² dla chromu oraz 6560 mg/m² dla cynku. Pomimo tych wysokich mas pokryć pod farbę płytki, na które przed wykonaniem testów nakłada się warstwę wierzchnią, wykazują 100% pozostałości pokrycia w teście na ciągnięcie i adhezję. Średnia dla dwu płytek pokrytych środkiem porównawczym wynosi 60% pozostałości pokrycia w teście na ciągnięcie i adhezję.

Przykład III. Wyżej opisanym sposobem otrzymuje się środki do pokrywania. Stosuje się różne składniki podstawowe, z których dwa stanowią składniki porównawcze, a w dodatkowym pH doprowadza się do wartości 1,75 dodając 16 gramów tlenku cynku na litr, a następnie do wartości 3,5 dodatkiem 18 gramów tlenku cynku na litr. Z jednego ze składników porównawczych przygotowuje się środek zawierający 150 gramów pyłu cynkowego w litrze. W tym przypadku pył cynkowy maczastki o przeciętnym wymiarze 2,75 mikronów i zawartość tlenku cynku około 7%.

Z drugiego składnika porównawczego przygotowuje się środek, który zawiera 150 gramów pyłu cynkowego na litr, przy czym pył cynkowy ma przeciętny wymiar cząstek 3,5 mikrona i zawartość tlenku cynku około

7,55%. Składnik podstawowy po skorygowaniu pH do wartości 1,75 jest używany w powyżej opisany sposób z dodatkiem znajdującego się w handlu pyłu cynkowego L-15, tworząc środek do pokrywania przed malowaniem, zawierającym 150 gramów takiego cynku w litrze.

Składnik o pH doprowadzanym do wartości 3,5 stosuje się w sposób wyżej opisany, przy czym otrzymany środek zawiera jedynie 100 gramów pyłu cynkowego L-15 w litrze. Zmierzono wartość pH wszystkich tych świeżo przyrządzonych środków do pokrywania i okazało się, że wartości te zawarte były w zakresie 4,6–4,9 jak to pokazano w tablicy 2. W tablicy 2 podano również trwałość kąpeli na żelowanie.

Tablica 2

Środek do pokrywania	Pył cynkowy		Wartość pH składnika podstawowego	Środek do pokrywania pH	
	%tlenku	stężenie g/l		żelowanie	
Zadawalający	7	150	0,6	4,6	7 godzin
Porównawczy	7,55	150	0,6	4,7	6 godzin
Regulowany	2,9	150	1,75	4,8	< 3 dni
Regulowany	2,9	100	3,50	4,9	> 3 dni

Jak podano w tablicy 2 jedna z kąpeli sporządzona ze składnika z regulowaną wartością pH uległa ostatecznemu żelowaniu po 3 dniach od momentu przygotowania. Inna kąpiel z tego samego składnika nie uległa w tym czasie żelowaniu. Wyniki te wskazują na wysoką trwałość kąpeli, przygotowanych z użyciem składnika podstawowego o regulowanej wartości pH. Pożądaną trwałość kąpeli uzyskuje się nawet w przypadku kąpeli o zbliżonej końcowej wartości pH.

Przykład IV. Środek do pokrywania przed malowaniem przygotowuje się w powyżej opisany sposób, przy czym stosuje się dwa oddzielne składniki podstawowe. W jednym z nich pH doprowadza się do wartości 1,5 używając wodorotlenku sodu, a w drugim do wartości 1,5 przy pomocy wodorotlenku potasu. Płytki pokrywa się tak otrzymanymi środkami w wyżej opisany sposób i suszy. Po wypaleniu w ciągu 4,5 minuty w piecu o temperaturze 288°C i ochłodzeniu wodą, pokrycia nie zostały całkowicie wysuszone. Daje się to zaobserwować, gdyż woda z chłodzenia jest koloru żółtego, co świadczy o obecności w niej rozpuszczalnego związku chromu. Świadczy o tym również jasnozielona powierzchnia w miejscach gdzie nastąpiło całkowite bądź niemal całkowite usunięcie pokrycia. Dlatego tego typu płytki są przygotowywane tylko dla celów porównawczych.

Sporządza się dodatkowy składnik podstawowy, którego pH próbowano doprowadzić do wartości 1,5 przez dodanie wodorotlenku glinu. Podczas wykonywania tej próby zaobserwowano, że wodorotlenek glinu nie rozpuszcza się w składniku podstawowym nawet przy energicznym mieszaniu. Ze względu na brak zdolności tworzenia roztworu, wodorotlenek glinu nie nadaje się do wyregulowania wartości pH składnika. Przykład ten jest opisany tylko dla celów porównawczych.

Dodatkowe składniki podstawowe sporządzone wyżej opisanym sposobem stosuje się do przeprowadzania dalszych testów. W jednym z tych składników pH doprowadza się do wartości 1,5 za pomocą tlenku wapnia, w innym także do wartości 1,5 za pomocą tlenku magnezu. Środki do pokrywania pod farbę sporządzone z tych składników podstawowych nakłada się na płytki, które następnie suszy się postępując analogicznie jak wyżej opisano.

Uzyskane pokrycia na płytkach okazały się nierozpuszczalne w wodzie co wykazała obecność wody w pokryciu. Z tego względu zarówno tlenek wapnia jak i tlenek magnezu nadają się do użycia przy sporządzaniu środka według wynalazku.

Przykład V. W tym przykładzie użyto tlenek strontu, który wykazuje właściwości odpowiednie dla substancji regulującej pH, pomimo że nie jest on łatwo rozpuszczalny w składniku podstawowym. Rozpuszczalność tego tlenku jest jednak wystarczająca dla uregulowania pH. Tlenek strontu wykazuje pewną aktywność w redukowaniu sześciowartościowego chromu. Działanie to jest nieznaczne i wystarczająca ilość chromu sześciowartościowego pozostaje w składniku podstawowym o uregulowanej wartości pH.

Składnik podstawowy sporządzony wyżej opisanym sposobem miesza się z 6 gramami tlenku strontu i można stwierdzić wzrokowo, że tlenek ten rozpuszcza się bardzo powoli. Towarzyszy temu częściowa redukcja sześciowartościowego chromu, co daje się zaobserwować poprzez ciemnienie roztworu. Później dodaje się jeszcze 4 gramy tlenku strontu i powstałą kompozycję miesza się w ciągu 15 minut. pH tak otrzymanego składnika zostaje w ten sposób nastawione na wartość 1,3. Obecność nierozpuszczonego tlenku strontu można stwierdzić wzrokowo. Roztwór sączy się i uzyskany przesącz zostaje w opisany wyżej sposób użyty do przygotowania środka do pokrywania przed malowaniem. Tak otrzymanym środkiem pokrywa się płytki, które suszy się

w sposób powyżej podany. Pokryte płytki ocenia się pod kątem nierozpuszczalności pokrycia w wodzie i poddaje się opisanemu powyżej testowi odporności na korozję. Po 60 godzinach poddaje się oględzonom i stwierdza, że czerwona rdza nie występuje. Inne płytki otrzymują warstwę wierzchnią podkładu, jak to uprzednio opisano. Te płytki poddaje się testowi na ciągnięcie. Po przeprowadzeniu testu pozostaje 100% pokrycia. Wszystkie te wyniki wskazują, że tlenek strontu stanowi odpowiednią substancję do regulacji pH, chociaż nie jest łatwo rozpuszczalny i mimo, że wykazuje pewną zdolność regulowania sześciowartościowego chromu podczas regulowania pH składnika podstawowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do pokrywania metalu przed malowaniem, zapobiegający korozji, składający się ze sproszkowanego cynku oraz składnika podstawowego, który w środowisku wodnym zawiera kwas chromowy oraz substancję redukującą sześciowartościowy chrom z kwasu chromowego, z n a m i e n n y t y m, że składnik podstawowy zawiera substancję regulującą pH, przy czym kwas chromowy oraz substancja redukująca są zawarte w ilości zapewniającej pH wody poniżej wartości 0,8, natomiast substancja regulująca pH jest zawarta w ilości zapewniającej pH składnika podstawowego w zakresie 0,8–6.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję regulującą pH zawiera tlenek litu, wodorotlenek litu, tlenki lub wodorotlenki z grupy II A układu okresowego lub z grup leżących na prawo od grupy II A, które są rozpuszczalne w wodnym roztworze kwasu chromowego i jego mieszaninach.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera składnik podstawowy o pH w zakresie 1–3, w którym kwas chromowy jest obecny w ilości 10–500 g/litr.