



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.08.76 (P. 192102)

Pierwszeństwo: 29.08.75 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 06.06.77

Opis patentowy opublikowano: 25.09.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C23F 7/00

Twórca wynalazku: Wilbur Sheridan Hall

Uprawniony z patentu: Amchem Products, Inc., Ambler (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób tworzenia powłok organicznych na powierzchniach metalowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób tworzenia powłok organicznych na powierzchniach metalowych, zwłaszcza osadzenie powłok organicznych na powierzchniach metalowych w drodze zetknięcia tych powierzchni z kwaśnym, wodnym roztworem powlekającym, zawierającym rozpuszczone cząsteczki organicznego związku powłokotwórczego, np. cząsteczki żywicy.

Stosunkowo niedawne osiągnięcia w dziedzinie powłok dotyczą opracowania wodnych mieszanin powlekających tworzących bez użycia prądu elektrycznego na metalicznych powierzchniach w nich zanurzonych — powłoki organiczne o grubości lub wadze przyrastających wraz z czasem zanurzenia w mieszaninie. (Dla wygody powłoka utworzona z takiej mieszaniny w dalszym tekście określana jest jako „powłoka organiczna narastająca w czasie” lub jako „powłoka samoosadzająca się”). Mówiąc ogólnie, tak działające mieszaniny obejmują wodne mieszaniny powłokotwórcze zawierające w sobie rozproszone cząsteczki substancji organicznej takiej jak cząsteczki żywicy.

Z mieszanin takich wytwarza się samoosadzające się powłoki w wyniku ich zdolności do atakowania i rozpuszczania z powierzchni metalicznej jonów metalu w ilościach, które powodują osiadanie cząsteczek na powierzchni w taki sposób, że następuje ciągła budowa powłoki organicznej na powierzchni.

Powłoki utworzone z takich mieszanin różnią

2

się wyraźnie od powłok wytworzonych przez zanurzenie powierzchni metalicznych w mieszaninach konwencjonalnych tj. mieszaninach zawierających stałe cząsteczki żywicy rozproszone w wodzie. Ciężar lub grubość powłoki wytworzonej przez zanurzenie powierzchni metalicznej w konwencjonalnym lateksie nie jest uzależniona od czasu zanurzenia powierzchni w lateksie. Głównie jest ona uzależniona od ilości żywicy rozproszonej w fazie wodnej.

Powłoki uformowane ze wspomnianych poprzednio niedawno opracowanych mieszanin powlekających różnią się również wyraźnie od powłok wytworzonych z uprzednio znanych wodnych, kwaśnych roztworów powlekających zawierających rozpuszczone stałe cząsteczki żywicy oraz stosunkowo duże ilości rozpuszczalnych w wodzie inhibitorów korozji takich jak związki zawierające sześciowartościowy chrom. Użycie stosunkowo dużych ilości inhibitorów korozji w takich roztworach obniża atak powierzchni metalicznej do takich rozmiarów, że nie uzyskuje się powłoki narastającej w czasie.

Tak więc powłoki żywiczne uformowane przez zanurzenie powierzchni metalicznej w takich mieszaninach podobne są do powłok uformowanych przez zanurzenie powierzchni metalicznych w lateksach konwencjonalnych, w których nie narastają one w czasie.

Zastosowanie ostatnio opracowanych mieszanin

powłokotwórczych pozwalających na wytworzenie powłok narastających w czasie wykazuje liczne zalety. Na przykład przy zachowaniu niezmiennych innych parametrów mogą być one stosowane do wytworzenia na powierzchniach metalicznych grubszych powłok organicznych w krótszym czasie i w procesie jednostopniowym.

Również możliwe jest kontrolowanie grubości powłoki przez zmianę czasu zanurzenia powierzchni metalicznej w mieszaninie powłokotwórczej. Ogólnie otrzymuje się powłoki o polepszonej odporności na korozję oraz estetycznym wyglądzie, a są to tylko nieliczne z korzyści płynących ze stosowania wspomnianych mieszanin.

Jeden z typów mieszaniny, która zdolna jest do wytwarzania samoosadzających się powłok zawiera rozproszoną stałą żywicę, rozpuszczalny związek żelaza trójwartościowego (na przykład fluorek żelazowy) i kwas (na przykład HF) oraz wykazuje pH w granicach 1,6—5. Mieszanina taka jest opisana w opisie patentowym Republiki Południowej Afryki nr 72/1146. Stwierdzono, że jeśli mieszanina stosowana jest w sposób ciągły do pokrywania powierzchni metalicznych w niej zanurzonych, powłoka wytworzona z mieszaniny staje się tym cieńsza im dłużej stosowana jest mieszanina.

Ciągłe użycie mieszaniny może spowodować jej destabilizację, objawiającą się tendencją do flokulacji rozproszonych cząsteczek stałych, koagulacji lub żelowania mieszaniny. Zdarza się również, że składniki mieszaniny są uzupełniane w miarę potrzeby podczas stosowania.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 3791431 wskazano, że mieszaniny powłokotwórcze zdolne do wytworzenia na zanurzonych w nich powierzchniach metalicznych samoosadzających się powłok mają tendencję do destabilizacji w wyniku wbudowywania jonów metalu w mieszaninę w miarę jej ciągłego użycia. Ponadto wskazano, że stabilność mieszanin może być zachowana przez zmniejszenie lub ograniczenie wbudowywania w mieszaninę nadmiernych ilości jonów metalu, które powodują jej destabilizację. Jako przykładowy sposób realizacji tego celu podano usunięcie nadmiernych ilości jonów metalu z mieszaniny lub ich przemianę w postać nieagresywną, tzn. w postać, w której nie wpływają one na destabilizację mieszaniny. Przykładowo w pierwszym sposobie stosuje się czynnik strącający powodujący wytrącenie osadu jonów metalu (patrz również opis patentowy Stanów Zjedn. Ameryki nr 3839097, opisujący zastosowanie materiału jonowymiennego do usuwania jonów metalu z mieszanin. Jako przykład drugiego sposobu opisano włączanie w skład mieszaniny czynnika chelatującego, wiążącego jony metalu w związek kompleksowy.

Jest znane, że skuteczność działania mieszaniny powłokotwórczej, która jest zmniejszona w wyniku wbudowywania jonów metalu może być przedłużona przez dodanie do niej czynnika dyspergującego w ilości przewyższającej tę ilość, która powinna być normalnie dodana dla uzupeł-

niania składników mieszaniny w miarę ich zużycia.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 3709743 opisano, że jony metalu wbudowane w mieszaninę powodują jej destabilizację i powodują koagulację mieszaniny przy dostatecznie dużej ich ilości. Ponadto w opisie tym ujawniono, że wbudowywanie jonów metalu może być regulowane przy zastosowaniu metod takich jak elektroosadzanie, strącanie, wymiana jonowa oraz ultrafiltracja.

Sposób według wynalazku zapewnia zachowanie skuteczności mieszanin powłokotwórczych, które zdolne są do tworzenia samoosadzających się powłok i podczas stosowania ciągłego jest korzystniejszy od sposobów opisanych poprzednio.

Zgodnie z wynalazkiem skuteczność mieszanin powłokotwórczych typu tworzącego powłoki samoosadzające się na zanurzonych w nich powierzchniach metalicznych utrzymywana jest w miarę stosowania, przez dodanie do mieszaniny substancji skutecznie utleniającej jony metalu, które mają tendencję do wbudowywania w mieszaninę i powodują szkodliwe zmniejszenie zdolności powłokotwórczych mieszaniny lub jej destabilizację.

Wynalazek bliżej opisano w odniesieniu do stosowania kwaśnej, wodnej mieszaniny powłokotwórczej, przygotowywanej ze stałych cząsteczek żywicy, FeF_3 , HF i ewentualnie barwnika (na przykład patrz wspomniany opis patentowy Republiki Południowej Afryki nr 72/1146). Należy zwrócić uwagę, że opisany tu sposób według wynalazku znajduje zastosowanie również w stosunku do mieszanin innych typów, zdolnych do wytworzenia samoosadzających się powłok.

Wspomniana mieszanina zawiera 5—550 g/l stałej żywicy, fluorek żelazowy w ilości równoważnej 0,025—3,5 g/l trójwartościowego żelaza, korzystnie 0,3—1,6 g/l trójwartościowego żelaza, oraz HF w ilości wystarczającej dla nadania mieszaninie pH w granicach 1,6—5,0. Do mieszaniny można także dodawać odpowiednie barwniki. Przykładami barwników, które mogą być stosowane są: sadza, błękit ftalocyjaninowy, zieleń ftalocyjaninowa, czerwień chinakrydonowa, żółcień hanzeatycka i żółcień benzydynamowa. Barwnik winien być dodany do mieszaniny w takiej ilości aby nadawał powłocie pożądaną kolor i/lub pożądaną głębokość barwy i jej odcień. Należy pamiętać, że stosowana w poszczególnym przypadku ilość uzależniona jest od rodzaju stosowanego barwnika oraz pożądanego koloru powłoki.

Korzystną mieszaninę stosowaną w sposobie według wynalazku opisano w belgijskim opisie patentowym nr 840145. Korzystna mieszanina ma pH od około 1,6 do około 4 i przygotowywana jest z wody, chlorku żelazowego w takiej ilości, że zawiera od około 0,5 do około 3,5 g/l żelaza trójwartościowego, około 0,2 do około 5 g/l HF, ewentualnie barwnik, na przykład sadzę oraz od około 50 do około 100 g/l cząsteczek żywicy, które mają te same rozmiary i są zasadniczo jednorodnie pod względem chemicznym, to znaczy każda cząsteczka składa się z takich samych składników

monomerycznych w zasadniczo takich samych ilościach albo z cząsteczek żywicy przygotowanych przez kopolimeryzację następujących monomerów:

1) około 25 do około 70, a korzystnie około 40 do około 65% wagowych sprzężonego dienu na przykład o 4 do 9 atomach węgla, takich jak butadien lub izopren;

2) około 5 do około 70 a korzystnie około 30 do około 65% wagowych związku o wzorze $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ w którym R oznacza aryl lub grupę cyjanową, na przykład takiego jak styren lub akrylonitryl;

3) około 1 do około 50 a korzystnie około 3 do około 15% wagowych chlorowcowej pochodnej winylu takiej jak chlorek winylu lub chlorek winylidenu oraz;

4) około 0,5 do około 15 a korzystnie około 1 do około 4% wagowych nienasyconego monomeru o jednym wiązaniu typu etylenowego mającego grupę funkcyjną taką jak grupa amidowa lub grupy karboksylowe, takiego jak akryloamid, metakryloamid, monomaleinian oktylu oraz nienasycone kwasy jednkarboksylowe i dwukarboksylowe o jednym wiązaniu typu etylenowego, o 3—12 atomach węgla, a korzystnie o 3—5 atomach węgla, takie jak na przykład kwas akrylowy, kwas cynamonowy, kwas metakrylowy, kwas krotonowy, kwas itakonowy, kwas maleinowy i kwas furanowy.

Najdogodniej żywice stosuje się w postaci lateksu, sporządzonego w znany sposób.

Szczególnie korzystną postacią jest lateks zawierający cząstki żywicy otrzymanej z wyżej wymienionych monomerów o cząstkach jednorodnych pod względem fizycznym i chemicznym. Jednorodność chemiczna oznacza stały stosunek składników monomerycznych różnych cząstek. Jednorodność fizyczną oznacza, że wymiary cząstek są stosunkowo jednakowe. Dla przykładu w lateksie o średniej wielkości cząstek około 1000 do około 3500 Å odchylenie rozmiarów od wartości średniej wynosi maksymalnie około ± 200 Å. Tego typu lateksy opisane są na przykład w opisach patentowych Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 397 165 i 3 472 808. Cząstki żywicy korzystnych lateksów otrzymuje się ze styrenu, butadienu, chlorku winylidenu oraz kwasu metakrylowego.

Ponadto, korzystne lateksy zawierają emulgator w ilości około 1 do 4% w stosunku do suchej masy żywicy, składający się z co najmniej w 90% a najkorzystniej w 100% wagowych z emulgatora anionowego, takiego jak sulfonian, na przykład dodecylbenzenosulfonian sodowy, lub sulfobursztynian, na przykład oleoilizopropanoloamid sulfobursztynianu sodowego, albo ich mieszaniny.

Przy wytwarzaniu powłok zabarwionych na czarno doskonałe rezultaty osiąga się stosując mieszaninę, w której cząstki żywicy są zdyspergowane przy użyciu emulgatora anionowego, na przykład sulfonianu, i w której czarny barwnik dodaje się do mieszaniny w postaci wodnej dyspersji czarnego barwnika, zdyspergowanej przy użyciu emulgatora niejonowego, na przykład etoksylovanego alkilofenolu.

Doskonałe wyniki osiąga się stosując takie wodne dyspersje w ilościach dostatecznych aby mie-

szanina zawierała około 0,2 do około 3 g sadzy piecowej na 100 g stałej żywicy.

Mimo iż kontakt mieszaniny powłokotwórczej z powierzchnią metalową może być realizowany w różnorodny sposób, najpowszechniej stosowany sposób ich zetknięcia polega na zanurzeniu powierzchni metalicznej w mieszaninie powłokotwórczej w temperaturze pokojowej. Jak podano wyżej, im dłużej powierzchnia metalowa zanurzona jest w mieszaninie powłokotwórczej tym większy jest przyrost grubości powłoki.

Przyjęto, że dla większości zastosowań pożądana grubość powłoki uzyskuje się przez zamurzenie powierzchni metalicznej w mieszaninie w ciągu od około 30 sekund do 3 minut. Należy jednak pamiętać, że mogą być stosowane również krótsze i dłuższe czasy zanurzenia.

Mieszanie mieszaniny pomaga w zachowaniu jej jednorodności, tak więc jest ono skuteczne dla poprawy jednorodności utworzonych powłok.

Jak podano poprzednio, w miarę stosowania mieszaniny do pokrycia powierzchni metalowych, na przykład powierzchni żelaznych, ma ona tendencję do tworzenia cieńszych powłok oraz ewentualnie do rozkładu. Objawy te występują pomimo to, że składniki zawarte w mieszaninie uzupełniają się w miarę zużycia.

Uzupełnianie stałych składników mieszaniny z żywicą i barwnikiem (jeśli stosowany) włącznie następuje w miarę ich zużycia podczas osadzania w postaci powłoki na powierzchniach metalicznych. Ogólnie, szybkość tworzenia powłoki jest wprost proporcjonalna do stężenia części stałych.

Im wyższe ich stężenie tym, przy stałości innych parametrów powstaje cieńsza lub grubsza powłoka. W niektórych zastosowaniach przemysłowych waży się, że ilość części stałych usuniętych z mieszaniny w miarę pokrywania większej liczby powierzchni metalicznych jest mała w stosunku do całkowitej zawartości części stałych w mieszaninie.

W takich operacjach zawartość części stałych w mieszaninie może zmieniać się w szerokich granicach bez znaczącego zmniejszenia grubości wytwarzanej powłoki. Ponadto zauważono, że barwnik oraz cząstki żywicy mogą być zużywane w takich samych proporcjach jakie istnieją w świeżo przygotowanej mieszaninie. W takich zastosowaniach, cząstki te mogą być uzupełniane w postaci mieszaniny mającej zachowany pożądaný stosunek barwnika do żywicy.

Części stałe można dodawać do mieszaniny okresowo, w miarę potrzeby, lub też mogą być one dodawane w sposób ciągły w ilości w przybliżeniu równej ilości ulegającej zużyciu. Zawartość części stałych w mieszaninie określa się łatwo przy użyciu różnych metod. Na przykład, znaną objętość stosowanej wodnej mieszaniny powłokotwórczej przenosi się pipetą do pojemnika o znanym ciężarze i odparowuje się wodę w podwyższonej temperaturze. Ilość części stałych w próbce można określać wagowo i porównać z ilością pożądaną dla mieszaniny. Następnie do mieszaniny można dodać odpowiednią ilość części stałych tak aby uzupełnić ubytki.

Jeśli chodzi o składnik jakim jest HF, uważa się, że co najmniej jego część ulega dysocjacji na jon wodorowy i jon fluorkowy. Jon wodorowy atakuje i rozpuszcza metal z powierzchni pokrywającego przedmiotu i w tej reakcji jest redukowany do wodoru. Gdy to nastąpi, dysocjacji ulega dalsza ilość HF, co w efekcie powoduje ubytek tego składnika. Przy zachowaniu stałości innych parametrów stwierdzono, że w miarę zużycia HF mieszanina wykazuje tendencję do tworzenia nierównych powłok o zmniejszonej grubości oraz powłok o tendencji do łuszczenia się.

W związku z tym składnik ten powinien być uzupełniany w miarę zużycia się mieszaniny. Rzeczywistą zawartość HF można śledzić przy użyciu odpowiedniego aparatu, oznaczającego bezpośrednio lub pośrednio stężenie HF. Przykładowo, taki aparat opisano w opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 329 587 i sprzedawany jest pod nazwą handlową „Lineguard Meter 101”. Przez oznaczenie skutecznie działającego stężenia HF w zadawalająco pracujących mieszaninach, do mieszaniny można dodawać odpowiednią ilość HF tak, aby zachować jego stężenie w granicach zapewniających skuteczne działanie.

Ilość ta określana jest na podstawie wskazań urządzenia monitorującego nadzorującego zmienność stężenia HF. Ogólnie, odpowiednie uzupełnienie HF prowadzi do utrzymania zakresu pH mieszaniny w pożądanym zakresie.

Jeśli chodzi o FeF_3 , to uważa się, że składnik ten w sposób, który nie jest w pełni zrozumiały, albo bezpośrednio lub pośrednio pomaga w rozpuszczaniu powierzchni metalicznej albo bezpośrednio bierze udział w reakcji rozpuszczania. Odpowiednio, składnik ten, lub substancja stanowiąca jego źródło jest pożądanym składnikiem mieszanin i jeśli jest zużywany, powinien być uzupełniony. Stwierdzono, że istnieją procesy, w których stężenie fluorku żelazowego pozostaje zasadniczo stałe podczas stosunkowo długich okresów ciągłego stosowania mieszaniny. Uważa się, że można to przypisać tworzeniu jonu żelazowego in situ.

Wyjaśnia się to tym, że jon żelazowy powstaje w mieszaninie z rozpuszczania powierzchni żelaznych. Przyjmuje się, że co najmniej część żelaza utleniana jest do jonu żelazowego, na przykład tlenem z powietrza, które pozostaje w kontakcie z powierzchnią mieszaniny.

Tak więc jon żelazowy powstaje in situ. Jak podano wyżej, jon fluorkowy powstaje w mieszaninie w wyniku dysocjacji HF i może ulec rekombinacji z jonem żelazowym. Mimo wytwarzania in situ stwierdzono, że stężenie jonu żelazowego jest obniżane w wyniku jego wiązania.

Ponadto należy zauważyć, że mimo iż do mieszaniny dodawany jest fluorek żelazowy, to może on istnieć w niej w rozmaitych postaciach, jak na przykład różnorodne kompleksy fluorkowe oraz w postaci wolnych jonów żelazowych i fluorkowych. Podobnie, żelazo dwuwartościowe, które przedostaje się do mieszaniny może istnieć w rozmaitych postaciach kompleksów fluorkowych oraz jako wolny jon żelazowy.

Tak więc podczas stosowania mieszaniny powłokotwórczej do pokrywania zanurzonych w niej powierzchni metalowych i w miarę uzupełniania jej składników według potrzeby, na przykład w wyżej opisany sposób, do mieszaniny w wyniku chemicznego oddziaływania mieszaniny i powierzchni metalicznej przedostają się pewne ilości żelaza dwuwartościowego. Gdy to nastąpi mieszanina wykazuje tendencję do tworzenia cieńszej powłoki, jeśli używa się ją w sposób ciągły — części stałe żywicy zaczynają gromadzić się w większe cząstki, które mogą pojawiać się na powlekaną powierzchnię w postaci grudek. Podczas ciągłego stosowania mieszaniny może nastąpić rozbicie dyspersji żywicy.

Jak podano poprzednio część żelaza dwuwartościowego może być utleniona do żelaza trójwartościowego, jednak podczas ciągłego stosowania mieszaniny ilość żelaza dwuwartościowego uwalnianego do mieszaniny jest tak duża, że tlen z powietrza nie wystarcza dla zapobieżenia istnieniu nadmiernych ilości żelaza dwuwartościowego, mającego ujemny wpływ na proces powlekania (o ile żelazo dwuwartościowe obecne w dowolnej postaci, wywiera ujemny wpływ na mieszaninę, to żelazo trójwartościowe o jakiegokolwiek postaci wpływu takiego nie wywiera). Wydaje się, że nadmierne ilości żelaza dwuwartościowego powodują koagulację zdyspergowanych cząstek w znacznej części lub też w całości mieszaniny.

Wydaje się również, że żelazo dwuwartościowe znacznie zmniejsza rolę jaką żelazo trójwartościowe odgrywa w tworzeniu powłoki. Objawia się to w tendencji do tworzenia przez mieszaninę cieńszych powłok w miarę jej stosowania i w miarę wzrostu stężenia żelaza dwuwartościowego.

Trudności te mogą być złagodzone lub usunięte przez dodanie do mieszaniny w miarę potrzeby substancji, które utleniają żelazo dwuwartościowe do trójwartościowego.

Mając na uwadze liczne zmienne związane z procesem powlekania, jest niepraktyczne jeśli nie niemożliwe określenie liczbowych wartości, przy których nadmiar żelaza dwuwartościowego zaczyna stwarzać trudności. Znaczenie mogą mieć następujące czynniki: rodzaj materiału powlekanego, rodzaj organicznej substancji powłokotwórczej w tym również jej skład; typy i ilości czynników dyspergujących zawartych w mieszaninie, stopień bezpośredniego kontaktu powierzchni metalicznej w mieszaninie, oraz stopień w jakim żelazo dwuwartościowe może być utlenione tlenem z powietrza.

Z tych powodów stwierdzono, że korzystne jest przeprowadzenie kilku empirycznych oznaczeń, uwzględniających warunki pracy dla poszczególnych procesów — a następnie korzystanie z tych doświadczeń jako podstawy dla regulacji lub kontroli wielkości nadmiaru żelaza dwuwartościowego, który stwarza trudności. Informacje zebrane w tych praktycznych doświadczeniach mogą być stosowane dla określenia, kiedy żelazo dwuwartościowe zaczyna występować w nadmiernej ilości i jaką dawkę czynnika utleniającego należy dodać do mieszaniny.

Oczywiście przygotowuje się mieszaniny powlekające dające początkowo na powlekanej powierzchni metalowej pożądaną powłokę i dopiero po pewnym okresie stosowania mieszaniny stężenie jonów żelazowych wzrasta do poziomu, przy którym jakoś lub grubość powłoki jest niedostateczna. Tak więc korzystnie przygotowuje się mieszaninę powlekającą, która tworzy pożądaną powłokę co najmniej na pierwszej powlekanej powierzchni, biorąc pod uwagę wszystkie inne parametry prowadzenia procesu, a następnie podczas obróbki kolejnych powierzchni metalowych dodaje się do zużytej mieszaniny powlekającej środek utleniający w ilości wystarczającej do przywrócenia w niej poziomu żelaza dwuwartościowego do wartości początkowej w nieużywanej mieszaninie powlekającej. Aby tego dokonać, korzystnie jest mieć wygodny środek do śledzenia poziomu żelaza dwuwartościowego w mieszaninie powlekającej.

Przykładowym sposobem kontrolowania powstawania nadmiernych ilości żelaza dwuwartościowego jest pomiar potencjału redox mieszaniny. Stwierdzono, że w opisanej poprzednio mieszaninie występuje sprzężenie redukcja/utlenianie. Można tu stosować każdy odpowiedni przyrząd pozwalający na pomiar różnicy potencjału w miliwoltach. Na przykład, można stosować potencjometr z elektrodą kalomelową lub inną odpowiednią elektrodą odniesienia wraz z elektrodą platynową. Elektrody zanurza się w mieszaninie i dokonuje pomiaru występującego między nimi potencjału elektrycznego. Przy użyciu takiego przyrządu stwierdzono, że w miarę zużywania mieszaniny i powstawania żelaza dwuwartościowego, odczyt w miliwoltach ma tendencję spadkową.

Stosownie do tego, dla dowolnego szczególnego zastosowania odczyt w miliwoltach można powiązać z punktem, w którym powstaje powłoka o nieodpowiedniej grubości. W konsekwencji można ustalić zakres odczytu w miliwoltach, odpowiadający korzystnym warunkom pracy mieszaniny oraz podjąć działania dla utrzymania odczytu w pożądanym zakresie przez dodanie do mieszaniny czynnika utleniającego żelazo dwuwartościowe. Po dodaniu utleniacza odczyt miliwoltowy wzrasta.

W sposobie, w którym stosuje się wodną mieszaninę powlekającą składającą się ze 190 g/l lateksu butadienowo-styrenowego (zawierającego około 54% substancji stałej), 3 g/l fluorku żelazowego i 2,3 g/l kwasu fluorowodorowego potencjał redox świeżo przygotowanej mieszaniny, mierzony przy użyciu potencjometru z kalomelową elektrodą porównawczą i elektrody platynowej leży w obszarze 350 mV. Stwierdzono, że korzystnie jest utrzymywać potencjał redox tej mieszaniny powlekającej w granicach 250—400 mV, dodając odpowiednią ilość substancji utleniającej. Najkorzystniej utrzymuje się potencjał redox tej mieszaniny powlekającej w granicach 300—400 mV, zwłaszcza około 350 mV, co odpowiada początkowemu potencjałowi redox.

Można stosować dowolny czynnik utleniający, który w istotny sposób nie zakłóca operacji powlekania. Szczególnie korzystne jest stosowanie

nadtlenku wodoru, który szybko działa jako utleniacz, tworząc wodę, będącą składnikiem mieszaniny. Ilość dodawanego czynnika utleniającego zależy oczywiście od ilości żelaza dwuwartościowego, które należy utlenić. Określa się ją łatwo dla każdego procesu powlekania. W zależności od określonego zastosowania, czynnik utleniający dodaje się w sposób okresowy lub ciągły.

Po zetknięciu z mieszaniną powłokotwórczą, powlekana powierzchnia metaliczna może być poddana w znany sposób dalszej obróbce. Operacje te są skrótowo opisane poniżej.

Woda stosowana do przemywania powleczonych powierzchni po jej wyciągnięciu z mieszaniny, zanim odparuje, jest skutecznym czynnikiem usuwającym z powłoki pozostałości takie jak kwas i inne składniki kąpieli, które pozostały na powlekanej powierzchni. Jeśli tego typu pozostałości nie zostaną usunięte, mogą one zmienić lub ujemnie wpłynąć na jakość powłoki. W przypadku pewnych zastosowań można określić, czy pozostałości wywierają ujemny wpływ, który nie może być tolerowany. Jeśli wywierają one taki wpływ powinny być usunięte przez przemycie wodą wodociągową lub dejonizowaną. Jeśli go nie wywierają, można pominąć operację ich usuwania.

W miarę potrzeby można poprawić odporność pokrywanej powierzchni na korozję przez zetknięcie jej z kwaśnym wodnym roztworem przemysłowym, zawierającym sześciowartościowy chrom. Tego typu roztwory przemysłowe przygotowuje się z trójtlenku chromu lub chromianów albo dwuchromianów rozpuszczalnych w wodzie; na przykład amonowych, sodowych i potasowych. Można również stosować mieszaninę chromową uzyskaną w wyniku działania stężonego wodnego roztworu kwasu chromowego na formaldehyd służący do redukcji części chromu sześciowartościowego.

Takie roztwory przemysłowe, opisane w opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 063 877 zawierają chrom w postaci sześciowartościowej oraz chrom zredukowany w roztworze wodnym. Stwierdzono również, że odporność stopionej powłoki na zraszanie wodą i solą można poprawić przez kontakt świeżej powłoki z roztworem, korzystnie z roztworem wodnym, kwasu fosforowego (patrz opis patentowy Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 647 567). Zalecana ilość kwasu fosforowego w roztworze wynosi około 0,25 do około 7% wagowych w stosunku do całkowitego ciężaru roztworu.

Jeśli po wyciągnięciu pokrywanej powierzchni z mieszaniny powłokotwórczej nie następuje żadna operacja przemywania, powłoka powinna być wysuszona. Stopień powłoki żywicznej sprawia, że staje się ona bardziej jednolita a przez to polepsza się jej odporność na korozję oraz przyleganie do znajdującej się pod nią powierzchni metalicznej.

Warunki procesu suszenia i/lub topienia zależą w pewnym stopniu od rodzaju stosowanej żywicy. Ogólnie, dla stopienia żywicy wymagane jest ciepło. Odporność na korozję powłok stopionych w podwyższonej temperaturze jest wyższa niż po-

włók, które suszono na powietrzu, mimo to istnieją zastosowania gdzie z powodzeniem używa się powłoki suszone na powietrzu.

Topienie powłoki powinno być prowadzone poniżej temperatury powodującej rozkład powłoki żywiczej. Przykładowymi warunkami stosowanymi w operacji topienia powłoki według niniejszego wynalazku jest temperatura w granicach około 100 do około 200°C i czas od około 10 do około 30 minut — w zależności od masy pokrywanej części. Skuteczne jest również wygrzewanie powłoki w ciągu takiego okresu czasu, w którym powierzchnia metaliczna osiągnie temperaturę ogrzewanego otoczenia.

Przykład I. Podstawowa mieszanina powłokotwórcza stosowana we wszystkich przykładach ma następujący skład:

składnik	ilość
lateks zawierający 54% części stałych	190 g
fluorek żelazowy	3 g
kwas fluorowodorowy czarny barwnik zdyspergowany	2,3 g
woda	5 g
	dopełniono do objętości 1 litra

Żywica zawarta w stosowanym lateksie stanowi produkt składający się z około 62% styrenu, około 30% butadienu, około 5% chlorku winylidenu i około 3% kwasu metakrylowego. Film utworzony z żywicy rozpuszczalny jest we wrzącym benzynie w około 13%. Istnienie wiązań poprzecznych w żywicy udowodniono przez jest nierozpuszczalność w chlorobenzynie w aparacie Soxhleta. Zawartość części lateksu rozpuszczalnych w wodzie wynosi około 2% w stosunku do ciężaru wysuszonej żywicy.

Składa się na nie około 10% fosforanu sodowego, około 13% oleiloizopropanoamidosulfobursztynianu sodowego oraz około 75% dodecylobenzenosulfonianu sodowego — pierwszy składnik stosowany jako czynnik buforujący podczas przygotowania lateksu, dwa pozostałe składniki stosowane są jako emulgatory. pH lateksu wynosi około 7,8 a jego napięcie powierzchniowe około 45—50 dyn/cm. Średnia wielkość cząsteczki żywicy wynosi około 2000 Å.

Dyspersja czarnego barwnika stosowanego w powyższej mieszaninie stanowi dyspersję wodną o całkowitej zawartości substancji stałej około 36%. Sadza stanowi około 30% dyspersji, pH dyspersji wynosi 10—11,5, a ciężar właściwy około 1,17. Dyspersja zawiera niejonowy czynnik dyspergujący części stałe i sprzedawana jest pod nazwą handlową Aquablak 115.

Powierzchnie metaliczne powlekane w mieszaninie stanowiły płyty z niepolerowanej stali walcowanej na zimno (Q-panels) o wymiarach 7,6×9,2 cm. Wszystkie powierzchnie metalu oczyszczono przed powleczeniem przy pomocy zwykłego czyszciva alkalicznego i przemyto wodą.

Stosowano potencjometr z elektrodą kelomelową i platynową. Służył on do kontroli powstawania żelaza dwuwartościowego w mieszaninie podczas jej stosowania do powlekania płyt. Odczyt mili-

woltowy dla świeżo przygotowanej mieszaniny wynosił około 350. Płyty zanurzano jedna po drugiej w mieszaninie w ciągu około 90 sekund. Niżej podano grubość powłoki powstałej na płytach przy różnych odczytach potencjometru.

odczyt mv	grubość powłoki w mm
219	1,25—1,4
107	1,0
64	0,75—0,8

Jak wynika z tego zestawienia, w miarę spadku potencjału redox mieszaniny (ujawniającego wbudowywanie jonu żelazowego w mieszaninę) stosowana mieszanina tworzy coraz cieńsze powłoki.

W innej serii prób oznaczano okresowo ilość metalu rozpuszczonego z płyt w miarę ich powlekania w mieszaninie.

Mieszanina rozpuszcza zasadniczo jednakową ilość metalu z różnych płyt pokrywanych w mieszaninie, przy odczycie potencjału mieszczącym się w granicach od około 300 do około 400 (ilość metalu rozpuszczonego wynosi około 2,7—3,2 mg/cm²/min). Jednak gdy obróbcie w mieszaninie poddano dalsze płyty, i gdy odczyt potencjału wynosi około 200, szybkość rozpuszczania metalu spada nieco poniżej 2,1 mg/cm²/min. Podczas dalszego korzystania z mieszaniny odczyt potencjału spada do 67 a ilość metalu rozpuszczonego z płyt wynosi 0,14 mg/cm²/min. Jest to przykład opisujący jak powstawanie żelaza dwuwartościowego zmniejsza szybkość rozpuszczania metalu w mieszaninie.

W innej serii badań metalowe płyty powlekano przez zanurzenie w mieszaninie, i przy odczycie potencjału 47 mV stwierdzono, że powierzchnia mieszaniny pokrywa się grudkowatymi cząstkami. Cząstki takie obserwowano również na powierzchni płyt. Dalsze stosowanie mieszaniny doprowadziło przy odczycie potencjału około 12 mV, do rozbicia żywicy w mieszaninie (destabilizacji).

Inną serię badań, w której stwierdzono doskonałą jakość wytwarzanej powłoki o jednorodnej grubości prowadzono przy odczycie potencjału mieszaniny około 300 mV lub więcej.

Jeśli potencjał redox spada poniżej 300 mV, mieszanina tworzy cieńszą powłokę. Do powlekania płyt stosowano świeżo przygotowaną mieszaninę. Gdy potencjał redox zbliżał się do wartości 300 mV, dodawano do mieszaniny 30% wodny roztwór nadtlenu wodoru w ilości około 0,004 ml. Powodowało to wzrost potencjału redox mieszaniny do około 350 mV. Po takiej operacji kolejne płyty pokrywane były powłoką o doskonałej jakości.

Z powyższego opisu widać, że sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do tworzenia układów powlekających następującego rodzaju. Mieszanina zawiera, lub też przygotowana jest z soli metalu, której kation może istnieć w postaci niższej wartościowości. Mieszanina zawiera również kwas, który wspólnie z solą metalu zdolny jest do rozpuszczania metalu z zanurzonej w mieszaninie powierzchni metalowej, w ilościach wystarczających dla spowodowania osadzenia rozpuszczonych w mieszaninie cząsteczek żywicy na

powierzchni w taki sposób, że powstaje żywicowa powłoka narastająca w czasie.

W procesie tworzenia powłoki, kation soli metalu redukowany jest do jego postaci o niższej wartościowości. Powierzchnia metaliczna uwalnia jony metalu — w miarę jak jest ona utleniana w wyniku chemicznego działania kwasu i soli, które to jony metalu podatne są na utlenianie do stanu o wyższej wartościowości i do postaci, która nie zakłóca przebiegu procesu powlekania. Jony metalu utleniane są przez dodaną do mieszaniny substancję zdolną je utlenić.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nakładania samoosadzającej się powłoki na powierzchniach zawierających żelazo przez zanurzenie powierzchni w kwaśnej wodnej mieszaninie powlekającej zawierającej dyspersję cząstek żywicy, fluorków żelazowy i kwas fluorowodorowy z utworzeniem samoosadzającej się powłoki o pożądanym ciężarze lub grubości, **znamienny tym**, że aby zachować skuteczność działania mieszaniny powlekającej gdy powleka się kolejne powierzchnie zawierające żelazo, kontroluje się i utrzymuje ilość rozpuszczonego żelaza dwuwartościowego w mieszaninie powlekającej na takim poziomie, aby zapewnić pożądaną ciężar lub grubość powłoki biorąc pod uwagę parametry procesu i poniżej punktu, w którym cała mieszanina powlekająca staje się niestabilna, przez dodanie do mieszaniny powlekającej ilości sub-

stancji utleniającej skutecznej dla utlenienia nadmiaru żelaza dwuwartościowego w stosunku do pożądanego poziomu do żelaza trójwartościowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość rozpuszczonego metalu w stanie niskiej wartościowości w mieszaninie powlekającej kontroluje się mierząc potencjał redox tej mieszaniny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substancję utleniającą dodaje się w ilości wystarczającej do doprowadzenia poziomu rozpuszczonego metalu w stanie niskiej wartościowości, korzystnie mierzonego jako potencjał redox mieszaniny powlekającej, do poziomu nieużywanej mieszaniny powlekającej przed zanurzeniem pierwszej powierzchni metalowej.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że jako substancję utleniającą stosuje się nadtlenek wodoru.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że gdy mieszanina powlekająca składa się ze 190 g/l lateksu styrenowo-butadienowego zawierającego 54% substancji stałych, 3 g/l fluorku żelazowego i 2,3 g/l kwasu fluorowodorowego, w czasie powlekania dodaje się w miarę potrzeby nadtlenek wodoru, aby utrzymać potencjał redox mieszaniny powlekającej; mierzony przy użyciu potencjometru z elektrodą platynową i kalomelową elektrodą porównawczą w granicach 250—400 mV.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że utrzymuje się potencjał redox mieszaniny powlekającej w granicach 300—400 mV.