



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 83 07 11 (P. 242966)

Pierwszeństwo: 82 07 12 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 84 07 02

Opis patentowy opublikowano: 88 11 25

Int. Cl<sup>4</sup> C23C 22/12

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Ford Motor Company,  
Dearborn (Stany Zjednoczone Ameryki)

### Sposób wytwarzania fosforanowej powłoki zabezpieczającej na narażonym na korozję podłożu metalicznym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanowej powłoki zabezpieczającej na podłożu metalicznym narażonym na korozję.

Konwersyjne powłoki z fosforanu cynku nakłada się na metalowe powierzchnie w celu uzyskania podłoża pod farbę i w celu zapobiegania podcinaniu farby w środowisku korodującym. Pierwotnie, przy wyborze powłoki konwersyjnej główną wagę przykładano do przyczepności powłoki. Zwiększanie odporności na korozję uważano za wynik stosowania szczelniejszego, silniej przylegającego układu powłokowego (patrz opisy patentowe St. Zj. Am. nr 3 144 360 i 3 520 737).

Według opisu patentowego St. Zj. Am. nr 3 810 792, w celu wytworzenia zamkniętej, zwartej warstwy fosforanowej w ciągu krótkiego czasu przez natryskiwanie lub zanurzenie w kąpeli, w przypadku przedmiotów głębokotłocznych, stosuje się powłokę fosforanową o dużej zawartości niklu. W przykładach podanych w tym opisie stosuje się fosforan niklu o zawartości niklu wynoszącej 100% molarowych oraz około 68—69% molarowych.

W opisie tym nie ma żadnej wzmianki o tym, że jest jakakolwiek różnica we właściwościach fosforanu w miarę zmian składu powłoki. Stosując ściśle metodę podaną w tym opisie patentowym nie osiągnie się polepszenia odporności na alkalia, ponieważ (a) w metodzie tej stosuje się zbyt dużą zawartość niklu, który wędruje na ślepo w preparacie, nie zwiększając odporności na alkalia i (b)

2

żaden z przykładów podanych w opisie nie powoduje nagłego wzrostu odporności na korozję po pokryciu przedmiotu farbą. Fakty te byłyby niewątpliwie podane, gdyby wynalazcy je odkryli.

- 5 Znane powłoki wstępne w postaci konwersyjnych powłok fosforanowych z metalami tworzącymi warstwę wytwarza się przez natryskiwanie lub zanurzenie powlekanego przedmiotu w roztworze kąpeli zawierającym kationy metalu tworzącego powłokę, jony fosforanowe i środki utleniające. Zwykle jonami tworzącymi warstwę są jony cynku, a niekiedy wapnia, żelaza lub manganu, stosowane pojedynczo lub w kombinacjach. Jony fosforanowe zwykle wprowadza się stosując kwas fosforowy.
- 10 Środkami utleniającymi są zwykle związki nieorganiczne, często w postaci soli wyżej wymienionych metali albo sodu lub amoniaku.

- 15 Sposoby te nie uległy dotychczas prawie żadnym zmianom. Do roztworu fosforanującego wprowadza się nikiel, stale uważany za pierwiastek użyteczny jako metal tworzący warstwę dla powłok fosforanowych o dużej homogeniczności i ciągłości struktury na przedmiotach ze stali, cynku i niekiedy aluminium. Ze znanych publikacji wynika, że nikiel nie był dodawany przede wszystkim w celu zwiększenia odporności na korozję.

- 20 Za wyjątkiem omówionego wyżej opisu patentowego St. Zj. Am. nr 3 810 792, według innych znanych publikacji nikiel dodaje się do roztworu fosforanu w stosunkowo małych ilościach, z reguły
- 30

mniejszych niż 6% w stosunku wagowym do całości roztworu.

W przypadkach stosowania niklu razem z jonami cynku, składniki te stosuje się w takich ilościach, aby stosunek niklu do cynku był 1:1 lub mniejszy (patrz opisy patentowe St. Zj. Am. nr nr 4 053 328, 3 723 334, 4 110 128, 4 153 479, 4 231 812).

Zapotrzebowanie na powłoki fosforanowe o znacznie wyższej jakości i znacznie większej odporności na korozję jest bardzo duże. Waga tego problemu występuje wyraźnie w przypadku samochodów, a to z powodu zwiększonego stosowania soli przy odlodowacaniu dróg.

W ciągu wielu lat nie rozumiano, dlaczego zarysowanie farby i błony fosforanowej na zewnętrznej powierzchni korpusu pojazdu samochodowego powoduje występowanie korozji na powierzchni znacznie większej niż szerokość samej rysy. W opracowaniu zatytułowanym „Paint Adhesion Failure Mechanisms on Steel in Corrosive Environments”, opublikowanym w *The Journal of Paint Technology* w roku 1968, R. R. Wiggle, A. G. Smith i J. V. Petrocelli wytłumaczyli, że alkaliczne rozpuszczanie błony fosforanowej jest przyczyną podcinania powłoki z farby.

Alkaliczne środowisko jest wynikiem katodowej redukcji tlenu do jonów hydroksylowych, prowadzącej do wytwarzania się wodorotlenku alkalicznego (sodowego). Reakcje te wyjaśniono szczegółowo w pracy zatytułowanej „Paint Failure, Steel Surface Quality and Accelerated Corrosion Testing”, opublikowanej w *Society of Automotive Engineers Transactions, Section 1, Volume 87, 1978*, przez autorów: V. Hospadaruk, J. Huff, R. W. Zurilla i H. T. Greenwood (patrz zwłaszcza fig. fig. 1 i 2).

Z pewnym uproszczeniem, zjawiska te tłumaczy się w ten sposób, że w miejscu zadrapania, gdzie brak farby, powierzchnia blachy zaczyna rdzewieć i z żelaza w podłożu, na skutek anodowej reakcji w elektrolicie z wody z jonami chlorku sodowego, wytwarza się tlenek żelaza. Rozpuszczaniu się żelaza z wytwarzaniem jonów żelazawych  $Fe^{++}$  towarzyszy wytwarzanie się elektronów. Tlen i woda, które przenikają powłokę z farby w obszarze (staje się on katodowym) przylegającym do powierzchni anodowej, reagują ze sobą, dając jony hydroksylowe.

Nagromadzenie się jonów hydroksylowych powoduje wytwarzanie silnie zasadowej cieczy, o wartości pH 12,5 lub wyższej. Zwykły fosforan cynku jest rozpuszczalny w tak silnie zasadowej cieczy, toteż powstaje przerwa pomiędzy warstwą farby i podłożem, to jest stalową blachą pojazdu. Jeżeli farba zostanie usunięta, np. przez zerwanie taśmy nałożonej na powierzchnię zadrapania, to farba w sąsiedztwie zadrapania zostanie usunięta, ale powierzchnia stali w tym miejscu jest jasna i połyskująca, a to dzięki temu, że ciecz o wysokiej wartości pH hamuje proces wytwarzania się czerwonej rdzy. Gdyby nie nakleiono taśmy, to farba odpadałaby płatami tam, gdzie została podcięta na skutek rozpuszczania się powłoki fosforanowej w alkalicznej cieczy. Stalowa powierzchnia zaczyna wówczas rdzewieć na skutek takiego samego pro-

cesu, jaki towarzyszy zwykłemu rdzewieniu gołej stali.

Czystość powierzchni stali, a w szczególności zanieczyszczenie stalowej blachy samochodowej węglowymi osadami, odgrywa główną rolę w podatności na korozję. Obecność nawet bardzo cienkiej warstwy osadów węglowych na powierzchni stali dostarczanej przez walcowanie skutecznie uniemożliwia wytwarzanie konwersyjnej powłoki fosforowej, wymaganej dla dobrego przylegania farby w obecności elektrolitu, który może wspierać katodową redukcję tlenu z wytwarzaniem jonów hydroksylowych, jak opisano wyżej. Przyczyną tego jest to, że „pory” (a raczej gołe miejsca lub miejsca, w których na skutek obecności węgla konwersyjna powłoka z fosforanu cynku jest bardzo cienka) działają jak miejsca, w których inicjowane są reakcje utleniania i redukcji.

Mechanizm ten potwierdziły doświadczenia, które wykonali R. W. Zurilla i V. Hospadaruk i opublikowali pod tytułem „Quantitative Test for Zinc Phosphate Coating Quality” w *Society of Automotive Engineers Transactions, Section 1, Volume 87, 1978*.

Opracowanie to miało decydujące znaczenie dla zrozumienia parametrów mających wpływ na jakość powłok z fosforanu cynku jako podkładu dla farby. Praca ta wykazała, że powłoki z fosforanu cynku są porowate i porowatość rzędu 1,0—1,5% występuje zawsze w przypadku substratów, których powierzchnia jest silnie zanieczyszczona węglem. Trudno jest zmienić technikę pracy w walcowniach tak, aby wyeliminować takie zanieczyszczenie powierzchni blach węglem, toteż trzeba zwalczać tę szkodliwą porowatość powłok fosforanowych. Porowatość ta jest szkodliwa, ponieważ sprzyja elektrochemicznemu działaniu korodującego podłoża. Błona fosforanowa ulega wówczas rozpuszczaniu przez alkalia (NaOH) znajdujące się wokół miejsca zadrapania farby lub powierzchni, na których inicjowana jest korozja.

Wysiłki czynione dotychczas w celu zmniejszenia wrażliwości fosforanowych metali na korozję obejmowały głównie (a) wprowadzanie inhibitorów korozji do farb nakładanych na fosforanowe powłoki, (b) stosowanie płukania inhibitorem, takim jak kwas chromowy, co jednak tylko częściowo zmniejszało wrażliwość na korozję i (c) stosowanie szczelnego układu powłokowego, w celu zapobiegania podnoszenia się powłok fosforanowych w czasie używania pojazdu. Wszystkie te próby nie umożliwiły jednak w poważnym stopniu zmniejszenia wrażliwości powłok fosforanowych na alkalia.

Zgodnie z wynalazkiem, odporność konwersyjnych powłok fosforanowych na metalicznych podłożach podatnych na korozję zwiększa się przez zwiększanie odporności tych powłok na alkaliczne rozpuszczanie. W sposób według wynalazku stosuje się niezwykle wąski zakres wybranych kationów metalicznych tworzących warstwę tak, że uzyskuje się unikalną fazę fosforanu mieszanego metali, co nadaje wysoką odporność na rozpuszczanie przez alkalia.

Powłokę nakłada się drogą chemicznej reakcji pomiędzy podłożem i kwaśnym roztworem wodnym, zawierającym kationy pierwszego i drugiego metalu dwuwartościowego, tworzących powłokę, oraz jony fosforanowe. Cechą sposobu według wynalazku jest to, że stosuje się roztwór zawierający kationy dwuwartościowego nikielu i/albo kobaltu oraz kationy cynku, przy czym zawartość cynku w roztworze wynosi co najmniej 0,2 g/litr, korzystnie 0,2—0,6 g/litr jako  $Zn^{2+}$ , albo 0,79—2,38 g/litr jako  $Zn(H_2PO_4)_2$ , a stężenie jonów nikielu i/albo kobaltu, korzystnie samego nikielu, reguluje się tak, aby stanowiło w stosunku molowym 84—94% stężenia kationów wszystkich metali w roztworze.

Wodorotlenki dwuwartościowego nikielu lub kobaltu są w alkalicznym roztworze trudniej rozpuszczalne niż wodorotlenek żelaza i wodorotlenek cynku. Regulując w podany wyżej sposób stosunek zawartości metali w roztworze osiąga się to, że powłoka drogą reakcji na metalicznym podłożu zawiera co najmniej 15% molowych kationów nikielu i/albo kobaltu w stosunku do całkowitej zawartości kationów wszystkich dwuwartościowych metali, a zawartość cynku wynosi co najmniej 25% wagowych w stosunku do całej powłoki.

Osadzona powłoka korzystnie składa się z grudkowatego fosforanu mieszanych metali, zwłaszcza  $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , ale zawartość nikielu może się zmieniać w wąskich granicach. Korzystnie osadza się powłokę w postaci równomiernej warstwy, w ilości mniejszej niż 1,3 g/m<sup>2</sup>.

Zgodnie z wynalazkiem, pokrywany substrat wystawia się na działanie opisanego wyżej środka w ciągu okresu czasu dostatecznie długiego, w odpowiedniej temperaturze i przy właściwej wartości pH, to jest w ciągu 30—120 sekund, w temperaturze 38—538°C, przy wartości pH 2,5—3,5, aby umożliwić przebieg chemicznej reakcji i osadzenie powłoki fosforanowej na podłożu. Następnie usuwa się nadmiar roztworu, który nie został osadzony w postaci powłoki. Molowy stosunek kationów nikielu i/albo kobaltu do kationów cynku wynosi od 5,2:1 do 16:1 i stężenie kationów nikielu i/albo kobaltu w roztworze wynosi co najmniej 1,0 g/litr.

Sposobem według wynalazku można również wytwarzać antykorozyjną powłokę na powierzchniach metalowych przedmiotów oczyszczonych uprzednio za pomocą alkaliu i następnie oplukanych wodą. Zgodnie z wynalazkiem, nakłada się powłokę w ilości mniejszej niż 1,3 g/m<sup>2</sup>, a korzystnie 0,65—1,3 g/m<sup>2</sup>, przy czym powłoka ta zawiera co najmniej 15% molowych nikielu (13,7% wagowych). Powłoka wytworzona w ten sposób zwiększa co najmniej dwukrotnie odporność dowolnych metalowych przedmiotów na korozję pod wpływem soli, w porównaniu z odpornością uzyskiwaną przy użyciu dowolnych, znanych powłok fosforanowych, po których nałożeniu nakłada się farbę.

Zgodnie z wynalazkiem, do wytwarzania powłoki fosforanowej stosuje się kwaśny roztwór wodny, zawierający środek utleniający i mający wartość pH umożliwiającą reakcję przedmiotu pokrywanego powłoką ze składnikami roztworu, który zawiera kationy podanych wyżej metali oraz jony fosforanowe w ilości co najmniej wystarczającej do

wytworzenia dwuwodorofosforanu tych metali stanowiących kationy. Sposobem tym powleka się przedmioty wykonane z takich metali jak żelazo, stal węglista i stal niskostopowa, aluminium i cynk.

Sposób ten jest szczególnie korzystny przy wytwarzaniu powłok na metalowych przedmiotach, których powierzchnia niesie węgiel w ilości większej niż 4,3 mg/m<sup>2</sup>.

Roztwór fosforanujący ma korzystnie całkowitą zawartość kwasu 10—40 punktów, zawartość wolnego kwasu 0,5—2,0 punktów i stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu 10—50. Gdy sposobem tym wytwarza się powłoki na przedmiotach z cynku to korzystnie jest stosować roztwór zawierający także fluorek z grupy obejmującej proste fluorki, fluoroborany, fluorokrzemiany i inne kompleksowe fluorki.

Jeżeli roztwór zawiera azotyn lub inny środek utleniający, to korzystnie jest utrzymywać wartość pH roztworu wynoszącą 2,5—3,5. Proces powlekania prowadzi się w temperaturze 38—65°C i metal poddaje się działaniu roztworu korzystnie w ciągu 30—120 sekund. Pożądane jest stosowanie azotynu jako przyspieszacza w ilości 0,5—2,5 punktów lub 0,03—0,14 g  $NaNO_2$  na 1 litr roztworu.

Jeżeli stosuje się stężony roztwór fosforanowy, to korzystnie jest uzupełniać skład kąpeli w miarę jej stosowania do wytwarzania powłoki na różnych przedmiotach.

Kąpiel ulega wzbogaceniu w nikiel, ponieważ fosforanowa powłoka zawiera więcej cynku niż nikiel. Roztwór do uzupełniania, czyli koncentrat, korzystnie przygotowuje się tak, aby zawierał około 18% molowych kationów nikielu i 82% molowych kationów cynku (16,5% wagowych nikielu i 83,5% wagowych cynku).

Na rysunku fig. 1 przedstawia wykres ilustrujący odporność na działanie alkaliu powłoki wykonanej sposobem według wynalazku i znanym sposobem, fig. 2 przedstawia wykres zależności zawartości nikielu w powłoce od zawartości nikielu w kąpeli, fig. 3 przedstawia wykres ilustrujący zależność odporności powłoki na działanie soli od zawartości nikielu w fosforanowej powłoce, fig. 4a—h przedstawiają fotografie płytek stalowych pokrytych natryskowo farbą, w której wykonano rysy i wystawiono płytki na działanie natrykiwanego roztworu soli, przy czym płytki te były przed malowaniem traktowane kąpielą fosforanującą o zawartości nikielu zmieniającej się w granicach 33—77% molowych i o zmiennej zawartości cynku, fig. 5, 6, 7 i 8 przedstawiają wykonane przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego fotografie z fig. 4a, 4c, 4e i 9c, w powiększeniu  $\times 1500$ , ilustrujące krystaliczną strukturę powłok, fig. 9a—9h również przedstawiają fotografie stalowych płytek poddanych zabiegom takim, jak płytki z fig. 4a—4h, ale traktowanych kąpielą fosforanującą o wzrastającej zawartości nikielu (81—85% molowych), fig. 10—13 przedstawiają wykonane przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego fotokopie płytek z fig. 9g, 14a, 14c i 14e, w powiększeniu  $\times 1500$ , ilustrujące krystaliczną strukturę powłok, fig. 14a—14f przedstawiają fotografie płytek poddanych zabiegom jak płytki z fig. 4 i 9,

ale przy użyciu kąpieli fosforanującej zawierającej 90,5—92,3% niklu, fig. 15 przedstawia fotografię płytki poddanej zabiegom jak płytki z fig. 14, ale przy użyciu kąpieli fosforanującej zawierającej powyżej 95% molowych niklu, fig. 16 przedstawia fotografię 4 płytek ze stali ocynkowanej, pomalowanych i poddanych działaniu natryskiwanego roztworu soli i fig. 17 przedstawia obraz widma w podczerwieni powłok wytworzonych w kąpielach fosforanowych o różnej zawartości niklu.

W tabeli 1 podano dla każdej z płytek przedstawionych na fig. 4, 9 i 14 skład stosowanej kąpieli i skład powłoki, a w tabeli 2 podano fizyczne właściwości powłok na płytkach omówionych w tabeli 1.

W praktyce przyjętej w przemyśle samochodowym metalowe części konstrukcyjne pojazdu poddaje się działaniu zakwaszonego roztworu fosforanu cynku, w celu wytworzenia na metalowych powierzchniach konwersyjnej powłoki z fosforanu cynku. Roztwór ten zwykle natrykuje się lub zanurza w nim korpus i części pojazdu. Powłoka fosforanowa ma polepszać przyleganie farby, którą nakłada się następnie i w ten sposób zwiększać odpornością na korozję. Wynalazek umożliwia uzyskiwanie bardzo dużego wzrostu odporności na działanie alkali i znacznie przedłuża okres przydatności układu powłokowego pojazdu, poddawanego działaniu soli.

Korozja w wodnym elektrolicie jest zespołem procesów elektrochemicznych, obejmujących reakcję utleniania i reakcję redukcji. Reakcja utleniania sprowadza się do anodowego rozpuszczania stali lub innego podłoża metalowego, przy czym jony opuszczają metal, tworząc produkty korozji. Nadmiar elektronów pozostałych w metalu w wyniku reakcji utleniania, ulega zużyciu w katodowej reakcji redukcji. Główną reakcją katodową jest redukcja rozpuszczonego tlenu i wytwarzanie jonów wodorotlenowych. Niekiedy może też zachodzić inna reakcja katodowa, mianowicie redukcja jonów wodoru. Obie te reakcje redukcji powoduje wzrost wartości pH elektrolitu na katodzie.

Reakcje anodowe i katodowe mogą zachodzić w zasadniczo podobnych miejscach atomu, ale miejsca, w których zachodzą reakcje mogą być znacznie oddalone, jeżeli ustalone będą różne gradienty stężenia tlenu lub elektrolitu. Gdy w obszarach anodowych wytworzona zostanie pewna ilość rdzy, to katodowa redukcja tlenu ulega w większej części przesunięciu na skraj osadu rdzy lub w miejsca zardzania, to jest w miejsce, w którym powłoka z fosforanu cynku styka się z powierzchnią stali.

Anodowe utlenianie żelaza ogranicza się do powierzchni pokrytych rdzą. W wyniku ograniczonego przenoszenia tlenu przez łuskę rdzy i stosunkowo łatwego dostępu atmosferycznego tlenu do przyległych powierzchni wolnych od rdzy, powstaje ogniwo o różnym stężeniu tlenu, co powoduje wytwarzanie wysoce alkalicznego elektrolitu w miejscach stykania się fosforanu i emalii. W środowisku zawierającym chlorek sodowy wartość pH tego elektrolitu może nawet przewyższać 12; co sprzyja podcinaniu pierwotnej powłoki. Pod-

cinanie przez wodorotlenek sodowy polega głównie na rozpuszczaniu powłoki z fosforanu cynku i w mniejszym stopniu na zmydłaniu zdolnych do reakcji grup estrowych, znajdujących się w niektórych żywicach podkładowych.

Gdy podcięta farba pęka, wówczas wartość pH elektrolitu maleje pod wpływem roztworów soli i zbliża się do odczynu obojętnego, zaś obnażona powierzchnia metalu zaczyna ulegać korozji. Tak więc spowodowany katodowo zanik przylegania farby jest ważnym prekursorem nieograniczonej korozji metalu.

Stopień, w jakim powłoka podkładowa ulega podcinaniu w korodującym środowisku, zależy od charakteru niedoskonałości powłoki z farby (np. zardzania), od składu chemicznego podkładu i rodzaju zawartego w nim inhibitora, od ilości zanieczyszczeń na powierzchni podłoża przed zabiegiem wytwarzania powłoki oraz od skuteczności powłoki fosforanowej jako zapory przed rozszerzaniem się korozji na boki.

Wynalazek umożliwia znaczne zwiększenie skuteczności powłoki fosforanowej pomimo trzech pierwszych z wyżej wymienionych czynników. Z tych trzech czynników wyjaśnienia wymaga czynnik dotyczący zanieczyszczenia powierzchni, ponieważ stanowi on główną przeszkodę w poważnym ulepszeniu powłok fosforanowych.

Węgliste pozostałości na stali lub innych metalowych przedmiotach, które mają być pokrywane powłoką, mają wysoce szkodliwy wpływ na ochronę tych powierzchni przed korozją za pomocą farb i powłok fosforanowych. Stwierdzono już dawniej, że istnieje pewna współzależność pomiędzy zanieczyszczeniem powierzchni węglem i zachowaniem się tej powierzchni po natrykiwaniu jej solą. Zanieczyszczenie węglem może samo przez się powodować szybko zanik przylegania farby do powierzchni i w wyniku tego korozję. Węgliste wsady zwiększają porowatość powłok z fosforanu cynku, ponieważ zakłócają reakcje fosforanowania i dalsze osadzanie się kryształów fosforanu. Wzrost porowatości umożliwia większe wytwarzanie jonów hydroksylowych w wyniku katodowej redukcji tlenu w elektrochemicznie aktywnych miejscach porów.

Kilkuprocentowe zwiększenie porowatości może w bardzo dużym stopniu zmniejszyć skuteczność powłok fosforanowych. Porowatość, powodowana przez nikiel zanieczyszczenie powierzchni węglem, powinna wynosić najwyżej 0,5%, aby uniknąć katodowego podcinania pierwotnej powłoki w przypadku znanych układów fosforanowych. Faktycznie, potrzebna jest powłoka fosforanowa stosunkowo niewrażliwa na alkaliczne podcinanie, niezależnie od stopnia zanieczyszczenia węglem i wynalazek umożliwia wytwarzanie takiej powłoki.

Badania przeprowadzone w związku z wynalazkiem wykazały, że znaczne ulepszenia odporności powłok na rozpuszczające działanie alkali można uzyskać stosując powłoki z fosforanu cynku zawierającego 15% molowych niklu w stosunku do zawartości niklu i cynku, a równocześnie fosforanowa powłoka zawiera co najmniej 25% wagowych cynku. Przy zachowaniu tych warunków odporność

takiej powłoki, po jej pomalowaniu, na natryskiwanie solą, jest co najmniej dwukrotnie większa od trwałości znanych powłok, nie mających takiej zawartości niklu i cynku.

Znane publikacje, a zwłaszcza powołany wyżej opis patentowy St. Zj. Am. nr 3 810 792, wykazują brak świadomości tego, że przy użyciu podanego wyżej stężenia niklu w wąskich granicach oraz najniższego progu zawartości cynku w kąpielu fosforanowej można uzyskiwać układy zabezpieczające przed korozją w stopniu tak znacznie większym. Fakt ten potwierdza to, że w powołanym wyżej opisie patentowym nie wymieniono żadnych braków w odporności powłok z farby powodowanych przez wady powłoki fosforanowej (patrz kolumna 1, wiersze 65—72), jak też nie zamieszczono żadnej określonej wzmianki o tym, że przedmiotem wynalazku jest zwiększenie odporności na korozję (patrz kolumna 2, wiersze 28—30).

W omawianym opisie patentowym podano 4 przykłady, przy czym pierwszy z nich dotyczy kąpeli zawierającej „100% niklu”, a pozostałe trzy dotyczą kąpeli zawierających kolejno 68,1, 68,1 i 68,9% molowych niklu (65,8, 65,7 i 66,6% wagowych).

Jest rzeczą oczywistą, że przykłady takie podano w celu ustalenia górnej i dolnej granicy dla przyczepności powłoki, nie uwzględniając unikalnej przydatności powłok z fosforanu niklu o składzie znacznie bardziej ograniczonym, jako podkładu pod farbę w układach zabezpieczających przed korozją.

Rozwiązanie będące przedmiotem patentu St. Zj. Am. nr 3 810 792 jest jasno zilustrowane w przykładzie 1 (opis patentowy, kolumna 5, wiersze 50—54), gdzie podano, że powłoki z fosforanu niklu...” są bardzo odpowiednie jako przyczepna podstawa dla nakładanych następnie warstw lakieru i syntetycznej żywicy”. Jest tu wyraźnie położony nacisk na przyczepność fosforanu do metalowego podłoża. W związku z przykładem 2 tego opisu podano, że „W próbach korozji były one, jak wykazały próby z kondensatem wodnym i próby z natryskiwaniem solą, przeważnie lepsze od znanych warstw z fosforanu cynku, a co najmniej im dorównywały.”

Jak wykazano poniżej, zawartość niklu 58—83% i 95—100% molowych dwuwartościowych kationów tworzących warstwę nie poprawiają istotnie odporności na korozję przy natryskiwaniu solą. Tak więc cytowane wyżej stwierdzenie z omawianego opisu patentowego jest w najlepszym razie dowolne, a nie oparte na danych technicznych.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, metalowy przedmiot czyszczy się alkalicznym środkiem czyszczącym w temperaturze 38—60°C, przy stężeniu wynoszącym 2—10 punktów, w ciągu 30—120 sekund, po czym płucze wodą w temperaturze 38—60°C w ciągu 30—120 sekund. Oczyszczony alkalicznie przedmiot metalowy natryskuje się lub zanurza w roztworze kąpeli fosforanowej o podanym wyżej składzie i w temperaturze około 38—60°C.

Całkowita zawartość kwasu w roztworze wynosi 10—40 punktów, zawartość wolnego kwasu 0,5—2,0 punktów i stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynosi 10—50, Je-

żeli roztwór zawiera azotyny, korzystnie w ilości 0,5—2,5 punktów, to wartość pH roztworu reguluje się tak, aby wynosiła 2,5—3,5. Działając fosforanową kąpielą na przedmiot metalowy w ciągu 30—120 sekund, uzyskuje się powłokę o ciężarze mniejszym niż 1,3 g/m<sup>2</sup>. Następnie usuwa się nadmiar roztworu przez płukanie kolejno wodą w temperaturze od pokojowej do 38°C w ciągu 30—120 sekund, roztworem zawierającym chromian lub inny inhibitor korozji, w temperaturze od pokojowej do 50°C, w ciągu 30—60 sekund i następnie zdejonizowaną wodą o temperaturze pokojowej, w ciągu 15—30 sekund.

Jak podano wyżej, roztwór fosforanujący powinien zawierać nikiel lub kobalt w ilości wynoszącej co najmniej 84% molowych w stosunku do ilości wszystkich kationów metalicznych (82,5% wagowych), ale jest rzeczą ważną, aby roztwór ten zawierał również w 1 litrze co najmniej 0,2 g cynku w postaci Zn<sup>+2</sup> lub 0,79 g w postaci Zn/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/<sub>2</sub>. Molowy stosunek niklu do cynku wynosi od 5,2:1 do 16:1. Na przykład, jeżeli zawartość kationów cynku wynosi 16% molowych łącznej zawartości kationów niklu i cynku, to roztwór powinien też zawierać co najmniej 0,2 g/litr, korzystnie 0,2—0,6 g/litr cynku w postaci Zn<sup>+2</sup> lub 0,79—2,38 g/litr w postaci Zn/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/<sub>2</sub>. Zawartość niklu powinna przeto wynosić co najmniej 1,0 g/litr roztworu kąpeli (84% molowych w stosunku do sumy niklu i cynku).

Ta współzależność pomiędzy najniższą zawartością cynku i wysoką zawartością niklu ma zasadnicze znaczenie dla uzyskania korzystnych wyników zgodnie z wynalazkiem, gdyż prawdopodobnie decyduje o wytwarzaniu unikalnej ciągłej struktury grudkowej fosforanu w postaci związku o wzorze Zn<sub>2</sub>M/PO<sub>4</sub>/<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, w którym M oznacza nikiel lub kobalt. Takie mieszane fosforany o dużej zawartości niklu lub kobaltu, korzystnie niklu, zapobiegają dobrze korozji pomimo znacznego zanieczyszczenia powierzchni węglem.

Widmo w podczerwieni, przedstawione na figurze 17, wykazuje, że struktura fosforanów wytworzonych w kąpeli o dużej zawartości niklu różni się od tych powłok, które wytworzono z kąpeli zawierających mniej niż 84% molowe niklu. Zdjęcia wykonane przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego wykazują także nagłą zmianę w morfologii fosforanów wytworzonych z kąpeli o zawartości niklu powyżej 84% molowych.

Gdy zawartość niklu w roztworze fosforanu przewyższa 94% molowe, powłoki wytworzone z takiego roztworu stają się bardzo cienkie i niejednolite (patrz fig. 15), co sprawia, że ich działanie przeciwkorozyjne pogarsza się znacznie.

Trudno jest też uzyskać żądany stosunek niklu do cynku w kąpeli bez ograniczania zawartości cynku do poziomu, który jest zbyt niski i nie pozwala na wytwarzanie właściwej ilości grudkowatej fazy Zn<sub>2</sub>Ni/PO<sub>4</sub>/<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Gdy zawartość niklu w roztworze fosforanu jest poniżej 84% molowych, powłoka fosforanowa nie daje odpowiedniej ilości korzystnej fazy mieszanego fosforanu o strukturze grudkowej, która jest niezbędna dla uzyskania znacznego zwiększenia odporności na korozję przy

natryskiwaniu solą. Powłoki takie nie mają żądanej odporności na alkalia. Gdy stężenie cynku jako  $Zn^{++}$  spada poniżej 0,2 g/litr, otrzymuje się powłokę nieodpowiednią, ponieważ wytwarza się w znacznym stosunku tlenek żelaza i fosforany żelaza, nie mające żądanej odporności na rozpuszczające działanie alkali.

Wyjściowy roztwór fosforanu można dogodnie wytwarzać przygotowując stężone roztwory fosforanu niklu i fosforanu cynku z odpowiedniego tlenku lub węglanu metalu i stężonego kwasu fosforowego. Stężenie jonu metalu w każdym z tych roztworów może wynosić około 120—140 g/litr, a w szczególności dla  $Zn/H_2PO_4$  475—550 g/litr oraz 520—600 g/litr dla  $Ni/H_2PO_4$ . Z tych stężonych roztworów można wytwarzać świeżą kąpiel fosforanową, stosując odpowiednie ilości tych roztworów i rozcieńczając wodą tak, aby otrzymać kąpiel o podanym wyżej składzie.

W toku procesu fosforanowania metalowego przedmiotu zawartość niklu w kąpeli wzrasta, ponieważ przy wytwarzaniu błony fosforanowej osadza się więcej cynku niż niklu. Z tego też względu wskazane jest oddzielne przygotowanie koncentratu przeznaczonego do uzupełniania kąpeli. Może on zawierać około 18% molowych niklu i 82% molowych cynku w roztworze, w postaci kationów niklu i cynku.

Sposób według wynalazku stosuje się korzystnie do zabezpieczania powierzchni przedmiotów z żelaza, stali węglistej, stali niskostopowej, aluminium lub cynku. W przypadku aluminium lub cynku roztwór fosforanowy zawiera dodatkowo 0,1—1,0 g/litr fluorku sodowego, w celu wzmocnienia wytwarzania błony z fosforanu cynku i zapobiegania wytrącaniu się rozpuszczonego aluminium.

Produkt pokryty powłoką zgodnie z wynalazkiem ma niezwykle dużą odporność na rozpuszczające działanie alkali (patrz fig. 1) i doskonałym związaniem chemicznym powłoki z powierzchnią metalu. Wytworzona powłoka konwersyjna z fosforanu cynku i niklu jest wynikiem chemicznej reakcji z podłożem. Struktura tej powłoki wykazuje morfologię ciągłych grudek (patrz fig. 10—13). Przedmioty wyposażone w powłokę zgodnie z wynalazkiem cechuje szczególnie zwiększona odporność przy natryskiwaniu ich solą, gdyż, jak wykazano na fig. 3, gdy zawartość niklu w powłoce przewyższa 15% molowych (około 13,7% wagowych), w próbie trwającej 500 godzin nie stwierdzono praktycznie żadnego podcinania powłoki z farby. Zawartość niklu w powłoce wynoszącej 13,7% wagowych lub wyższą, można uzyskiwać łatwo regulując zawartość niklu w kąpeli tak, aby wynosiła więcej niż 84% w stosunku wagowym do sumy zawartości niklu i cynku (patrz fig. 2). Powłoka taka jest bardzo odporna na korozję nawet wtedy, gdy powierzchnia metalu była silnie zanieczyszczona węglem.

W opisie, w przykładach i w zastrzeżeniach stężenie wolnego kwasu i stężenie kwasu związanego określa się jako liczbę „punktów”. W odniesieniu do wolnego kwasu liczba ta stanowi liczbę ml 0,1 n NaOH, wymaganych do zobojętnienia 10 ml roztworu w obecności błękitu bromofenolo-

wego, a w odniesieniu do całkowitej zawartości kwasu oznacza liczbę ml 0,1 NaOH, wymaganych dla zobojętnienia 10 ml próbki w obecności fenolfaleiny.

Wynalazek zilustrowano poniżej w przykładach. W próbach opisanych w tych przykładach stosowano płytki metalowe o wymiarach 10×30 cm, wycięte z arkusza metalu.

Płytki te wystawiano na działanie fosforującego roztworu o znanym składzie chemicznym (patrz tabela 1), płukano i suszono. Część tych płytek stosowano do określania ciężaru powłoki, morfologii i struktury powłoki fosforanowej, a resztę płytek pokrywano powłoką gruntową taupe (farba do gruntowania w postaci żywicy epoksyestrowomelaminowej).

Po wysuszeniu płytki te skrobano do gołego metalu, wykonując skrobania w kształcie litery X, po czym poddawano przyspieszonemu badaniu przez natryskiwanie solą i następnie obserwowano stopień podcinania farby, mierząc ten stopień, w razie stwierdzenia zjawiska podcinania. Badanie to polegało na wystawianiu płytek na działanie mgły z 5% roztworu chlorku sodowego w zamkniętej komorze, w temperaturze 35°C, zgodnie z normą ASTM B117, będącą typową metodą dla tego rodzaju badań w St. Zj. Ameryki.

Przykład I. Przygotowano roztwór kąpeli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|                 |        |
|-----------------|--------|
| $Zn(H_2PO_4)_2$ | — 2,22 |
| $Ni(H_2PO_4)_2$ | — 1,08 |
| $H_2PO_4$       | — 5,85 |
| $NaNO_2$        | — 0,13 |

Kąpiel o takim składzie ma całkowite stężenie kwasu 11,3 punktu. Przez dodawanie NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu w tej kąpeli do 0,8 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynoszący 14:1. W kąpeli tej zawartość rozpuszczonego niklu wynosiła 33,3% molowych w stosunku do całkowitej zawartości kationów dwuwartościowych, co jest składem typowym dla obecnie stosowanych na skalę przemysłową układów fosforanujących przez natryskiwanie.

Do prób stosowano 2 typy płytek stalowych. Pierwszy z nich, oznaczony nazwą stal Q, stanowił dostępne w handlu płytki stalowe do prób, których powierzchnia ma bardzo małe zanieczyszczenie węglem, zwykle mniejsze niż 1 mg/m<sup>2</sup>. Płytki drugiego typu, oznaczone jako F4, były wycięte ze zwykłej blachy stalowej, stosowanej do budowy nadwozi samochodowych.

Stal ta była zanieczyszczona węglem w ilości 1,8—6,2 mg/m<sup>2</sup> i jak wiadomo, poddawana próbom natryskiwania solą po pokryciu metalu zwykłym fosforanem cynku i następnie farbą gruntową, już we wczesnym stadium prób nie spełnia żądanych warunków. Płytki ze stali Q i ze stali F4 czyszczone przez natryskiwanie w ciągu 2 minut zwykłym alkalicznym roztworem czyszczącym o mocy 4,7 punktów i temperaturze 60°C, po czym w ciągu 30 sekund płukano wodą wodociagową o temperaturze 60°C, a następnie natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzewaną do temperatury 60°C. Płytki te płukano dalej

przez natryskiwanie zdejonizowanej wody o temperaturze 20°C w ciągu 1 minuty i suszono w suszarce w temperaturze 82°C w ciągu 5 minut. Żadnej z tych płytek nie poddawano następnie płukaniu inhibitorem.

Stalowe płytki powleczone w ten sposób fosforanem miały wygląd jednolity, barwę szarą i powłokę 1,62 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna wykazała zawartość niklu w fosforanowych powłokach wynoszącą 3,2% w stosunku wagowym do całkowitej zawartości niklu i cynku, zarówno na płytkach ze stali Q, jak i ze stali F4, co odpowiada zawartości niklu 3,5% w stosunku molowym. Fotografie takiej powłoki fosforanowej na płycie ze stali Q, wykonaną przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego w powiększeniu ×1500, przedstawia fig. 5. Struktura tej powłoki ma typową morfologię powłok wytwarzanych na skalę przemysłową z fosforanu cynku.

Płytki obu typów, mające powłokę fosforanową, malowano przez natryskiwanie gruntowej farby, opartej na żywicy epoksyestrowomelaminowej. Po wysuszeniu grubość powłoki z farby wynosiła około 23 μm. Na płytkach tych wyskrobano znaki w kształcie litery X, jak opisano wyżej, po czym podano płytki próbie natryskiwania soli, zgodnie z normą ASTM B117; według której, w przypadku farby opartej na żywicy epoksyestrowomelaminowej, przyjmuje się, że podcięcie powłoki z farby sięgające na odległość 3 mm od linii wyskrobania, oznaczane metodą opukiwania całej powierzchni płytki, świadczy o negatywnym wyniku próby.

Próby natryskiwania solą płytek ze stali Q przerwano po upływie 480 godzin, nie stwierdzając zasadniczo żadnego podcinania od linii wyskrobania (patrz fig. 4a), natomiast płytki ze stali F4 już po 96 godzinach dały wynik ujemny (patrz fig. 4b).

Przykład II. Przygotowano roztwór kąpeli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |        |
|--|--------|
| Zn/H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / <sub>2</sub> | — 4,44 |
| Ni/H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / <sub>2</sub> | — 5,94 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 3,36 |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,12 |

Kąpiel o tym składzie miała całkowite stężenie kwasu 14,7 punktu. Przez dodawanie NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu w tej kąpeli do 0,9 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynoszący 16:1. W kąpeli tej zawartość rozpuszczonego niklu wynosiła 57,9% molowych w stosunku do całkowitej zawartości rozpuszczonych kationów dwuwartościowych.

Płytki ze stali Q i ze stali F4, opisane w przykładzie I, oczyszczono i opłukano jak w przykładzie I, po czym natryskiwano na nie w ciągu 2 minut kąpiel fosforanową o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C. Następnie opłukano płytki przez natryskiwanie zdejonizowanej wody o temperaturze 20°C i wysuszo w suszarce w temperaturze 82°C w ciągu 5 minut. Jak w przykładzie I, tak i tu nie stosowano dodatkowego traktowania inhibitorem.

Stalowe płytki z powłoką fosforanową, otrzymane opisanym sposobem, miały wygląd jednolity, barwę szarą i powłokę 1,71 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemicz-

na wykazała zawartość niklu w fosforanowych powłokach wynoszącą 3,2% w stosunku wagowym do całkowitej zawartości niklu i cynku, jednakową dla obu typów płytek, co odpowiada zawartości niklu 6,2% w stosunku molowym.

Fotografię takiej powłoki fosforanowej, wykonaną w powiększeniu ×1500 przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego, przedstawia fig. 6. Struktura tej powłoki ma morfologię podobną do struktury powłok wytwarzanych na skalę przemysłową przy użyciu fosforanu cynku.

Płytki obu typów, mające powłokę fosforanową, malowano natryskowo farbą podkładową, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej. Jak w przykładzie I grubość powłoki z farby wynosiła po wysuszeniu około 23 μm. Próbę natryskiwania solą prowadzono jak w przykładzie I, stosując to samo kryterium przydatności powłoki, to jest podcięcie 3 mm.

Próby z płytkami ze stali Q przerwano po 480 godzinach, przy czym podcięcia były zasadniczo równe zeru (patrz fig. 4c), natomiast płytki ze stali F4 dały wynik negatywny już po upływie 96 godzin (patrz fig. 4d).

Przykład III. Przygotowano roztwór kąpeli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |        |
|--|--------|
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 3,33 |
| Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 6,80 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 2,71 |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,11 |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 14,1 punktu i przez dodawanie NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,9 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynoszący 16:1. W kąpeli tej zawartość rozpuszczonego niklu wynosi 67,7% molowych w stosunku do całkowitej zawartości kationów metali dwuwartościowych.

Do prób stosowano płytki ze stali Q i ze stali F4, opisane w przykładzie I i oczyszczone oraz opłukane jak w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukano je przez natryskiwanie zdejonizowanej wody o temperaturze 20°C i wysuszo w temperaturze 82°C w ciągu 5 minut. Jak w przykładzie I, fosforanowanych płytek nie traktowano inhibitorem.

Otrzymane płytki z powłoką fosforanową miały wygląd jednolity, barwę szarą i powłokę 1,35 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna wykazała zawartość niklu w fosforanowych powłokach wynoszącą 7,3% w stosunku wagowym do całkowitej zawartości niklu i cynku, jednakową dla obu typów płytek, co odpowiada zawartości niklu 8,1% w stosunku molowym. Fotografie takiej płytki, wykonaną w powiększeniu ×1500 przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego, przedstawia fig. 7.

Struktura tej powłoki jest morfologicznie podobna do struktury powłok wytwarzanych na skalę przemysłową przy użyciu fosforanu cynku.

Płytki obu typów z powłoką fosforanową pomalowano natryskowo podkładową farbą opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej. Jak w przykładzie I, grubość powłoki farby po wysuszeniu

wynosiła około 23  $\mu\text{m}$ . Próbę natryskiwania solą prowadzono w sposób opisany w przykładzie I, przyjmując to samo kryterium przy ocenie powłoki.

Próby z płytkami ze stali Q przerwano po 480 godzinach, nie stwierdzając zasadniczo żadnego podcinania (patrz fig. 4e), natomiast próby z płytkami ze stali F4 już po 72 godzinach dały wynik negatywny (patrz fig. 4f).

Przykład IV. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | — 3,01  |
| $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | — 10,07 |
| $\text{H}_2\text{PO}_4$              | — 0,89  |
| $\text{NaNO}_2$                      | — 0,14  |

Kąpiel to miała całkowite stężenie kwasu 14,2 punktu i dodając NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,9 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu 16:1. W kąpieli tej zawartość rozpuszczonego niklu wynosiła 77,4% molowych w stosunku do zawartości całkowitej kationów dwuwartościowych.

Próbnom poddawano płytki opisane w przykładzie I i oczyszczone również jak w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut fosforanującą kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukano zdejonizowaną wodą o temperaturze 20°C i wysuszono w suszarce w temperaturze 82°C w ciągu 5 minut. Jak w przykładzie I, nie poddawano płytek działaniu inhibitora.

Stalowe płytki pokryte powłoką fosforanową miały wygląd jednolity, barwę szarą i powłokę 1,14 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna wykazała dla obu typów płytek jednakową zawartość niklu w fosforanowych powłokach, wynoszącą 11,0% w stosunku wagowym do całkowitej zawartości niklu i cynku, co odpowiada zawartości niklu 12,1% molowych.

Płytki obu typów, mające powłokę fosforanową, malowano natryskowo farbą podkładową, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej. Jak w przykładzie I, grubość powłoki z farby wynosiła około 23  $\mu\text{m}$ . Próby natryskiwania solą prowadzono tak samo jak w przykładzie I, stosując to samo kryterium przy ocenie wyniku prób.

Próby z płytkami ze stali Q przerwano po 480 godzinach, przy czym podcięcia były zasadniczo równe zeru (patrz fig. 4 g), natomiast płytki ze stali F4 już po upływie 72 godzin dały wynik negatywny (patrz fig. 4h).

Przykład V. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | — 2,14 |
| $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | — 9,21 |
| $\text{H}_2\text{PO}_4$              | — 1,42 |
| $\text{NaNO}_2$                      | — 0,11 |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 14,2 punktu i przez dodawanie NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,8 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu 18:1. Kąpiel ta zawierała rozpuszczony nikiel w ilości 81,5% w stosunku molowym do całkowitej zawartości dwuwartościowych kationów.

Do prób stosowano 2 typy płytek opisanych i oczyszczonych w sposób podany w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym spłukano zdejonizowaną wodą o temperaturze 20°C i wysuszono w suszarce w temperaturze 82°C w ciągu 5 minut. Płytek tych nie traktowano następnie inhibitorem.

Stalowe płytki pokryte powłoką fosforanową miały wygląd jednolity, barwę szarą i powłokę 1,17 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna wykazała dla obu typów płytek jednakową zawartość niklu, wynoszącą 11,8% w stosunku wagowym do całkowitej zawartości niklu i cynku, co odpowiada zawartości niklu 13,0% molowych.

Płytki obu typów, pokryte powłoką fosforanową, malowano natryskowo podkładową farbą, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, uzyskując powłokę o grubości około 23  $\mu\text{m}$ . Próby natryskiwania solą prowadzono jak w przykładzie I, stosując to samo kryterium przy ocenie wyników.

Próby z płytkami ze stali Q przerwano po 480 godzinach i płytki nie wykazywały zasadniczo żadnego podcinania (patrz fig. 9a), natomiast próby z płytkami ze stali F4 dały wynik negatywny już po 120 godzinach.

Przykład VI. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | — 2,06 |
| $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | — 9,56 |
| $\text{H}_2\text{PO}_4$              | — 1,18 |
| $\text{NaNO}_2$                      | — 0,12 |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 14,3 punktu i przez dodawanie NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,7 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu 20:1. Zawartość rozpuszczonego niklu w kąpieli wynosiła 82,6% molowych w stosunku do całkowitej zawartości kationów dwuwartościowych.

Próby prowadzono z dwoma typami płytek opisanych i oczyszczonych jak w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut fosforanową kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukano je zdejonizowaną wodą i suszono w ciągu 5 minut w suszarce, w temperaturze 82°C. Płytek tych nie traktowano następnie inhibitorem.

Otrzymane płytki z fosforanową powłoką miały wygląd jednolity, barwę szarą i powłokę 1,09 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna powłok wykazała dla obu typów płytek jednakową zawartość niklu, wynoszącą 12,3% w stosunku wagowym do całkowitej zawartości niklu i cynku, co odpowiada 13,6% molowych niklu.

Fotografię tej powłoki, wykonaną przy powiększeniu  $\times 1500$  przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego, przedstawia fig. 8. Morfologia jest podobna do tej, jako wykazując błony wytworzone w znany sposób w pomocą fosforanu cynku, ale kryształy są tu mniejsze.

Płytki te z fosforanową powłoką malowano natryskowo farbą podkładową, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, wytwarzając powłokę o grubości 23  $\mu\text{m}$ . Próby natryskiwania solą pro-

wadzono jak w przykładzie I i stosowano taką samą podstawę przy ocenie wyników prób.

Próby z płytkami ze stali Q przerwano po 480 godzinach, przy czym płytki te nie wykazały zasadniczo żadnego podcinania (patrz fig. 9c), natomiast płytki ze stali F4 dały wynik niekorzystny już po upływie 144 godzin.

Przykład VII. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |         |
|--|---------|
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 2,18  |
| Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 10,07 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 2,08  |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,12  |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 15,6 punktu i dodając NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,6 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynoszący 26:1. Zawartość rozpuszczonego niklu w kąpeli wynosiła 82,6‰ molowych w stosunku do całkowitej zawartości kationów dwuwartościowych.

Próby prowadzono z dwoma typami stalowych płytek, opisanych i oczyszczonych jak w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą w wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukano je zdejonizowaną wodą o temperaturze 20°C i suszono w ciągu 5 minut w suszarce w temperaturze 82°C. Płytek tych nie traktowano następnie inhibitorem.

Otrzymane płytki z fosforanową powłoką miały wygląd jednolity, barwę szarą i powłokę 1,45 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna powłok na obu typach płytek wykazała jednakową zawartość niklu w powłoce, wynoszącą 13,1‰ wagowych w stosunku do całkowitej zawartości niklu i cynku, co odpowiada zawartości niklu 14,4‰ molowych.

Płytki obu typów z fosforanową powłoką malowano natryskowo podkładową farbą, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, uzyskując powłokę o grubości około 23 μm. Próby natryskiwania solą oraz ocenę wyników prób prowadzono jak w przykładzie I.

Próby z płytkami ze stali Q przerwano po 480 godzinach, przy czym płytki te nie wykazywały zasadniczo wcale objawów podcinania powłoki, natomiast próby z płytkami ze stali F4 dały po upływie 456 godzin złe wyniki.

Porównując wyniki tych prób z wynikami prób opisanych w przykładzie VI można stwierdzić, jakie znaczenie ma zawartość niklu w fosforanowej powłoce. Wprawdzie w obu przypadkach zawartość rozpuszczonego niklu wynosi 82,6‰ molowych, ale wyższy stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu w kąpeli z przykładu VII w porównaniu z odpowiednim stosunkiem w przykładzie VI powoduje, że w fosforanowej powłoce zawartość niklu jest nieco większa i dzięki temu powłoka daje lepsze zabezpieczenie przed korozją.

Przykład VIII. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |        |
|--|--------|
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 1,63 |
| Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 9,00 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 2,95 |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,13 |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 14,1 punktu i dodając NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,8 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu 18:1. Zawartość rozpuszczonego niklu w kąpeli wynosiła 85‰ molowych w stosunku do całkowitej zawartości kationów dwuwartościowych.

Próby prowadzono z dwoma typami płytek stalowych, opisanych i oczyszczonych jak w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukano je zdejonizowaną wodą o temperaturze 20°C i suszono w ciągu 5 minut w suszarce w temperaturze 82°C. Płytek tych nie traktowano następnie inhibitorem.

Otrzymane płytki z fosforanową powłoką miały wygląd jednolity, barwę niebieskawoszarą i powłokę 0,90 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna wykazała, że zawartość niklu w powłokach na obu typach płytek jest jednakowa i wynosi 14,6‰ wagowych w stosunku do całkowitej zawartości niklu i cynku w powłoce, co odpowiada zawartości niklu 16,0‰ molowych. Fotografia takiej powłoki fosforanowej, sporządzona przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego, przy powiększeniu X1500, jest przedstawiona na fig. 10. Morfologia jest w tym przypadku zupełnie inna od tych jakie wykazują powłoki opisane w poprzednich przykładach i sugeruje to całkowicie odmienną strukturę.

Płytki te z fosforanową powłoką malowano natryskowo podkładową farbą, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, uzyskując powłokę o grubości około 23 μm. Próby natryskiwania solą i ocenę wyników prowadzono jak w przykładzie I.

Próby z płytkami ze stali Q przerwano po 480 godzinach, przy czym nie stwierdzono zasadniczo żadnego podcinania (patrz fig. 9g). Próby z płytkami ze stali F4 również prowadzono w ciągu 480 godzin, nie stwierdzając zasadniczo żadnego podcinania powłoki (patrz fig. 9h).

Przykład IX. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |        |
|--|--------|
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 1,07 |
| Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 9,90 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 0,96 |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,12 |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 13,5 punktu i dodając NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,9 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynoszący 15:1. Zawartość rozpuszczonego niklu w kąpeli wynosiła 90,5‰ molowych w stosunku do całkowitej zawartości dwuwartościowych kationów.

Próby prowadzono z dwoma typami stalowych płytek, opisanych i oczyszczonych jak w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą w wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukano je zdejonizowaną wodą o temperaturze 20°C i suszono w ciągu 5 minut w suszarce, w temperaturze 82°C. Płytek tych nie traktowano następnie inhibitorem.

Otrzymane płytki z fosforanową powłoką miały wygląd jednolity, barwę niebieskoszarą i powłokę

0,85 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna wykazała, że zawartość niklu w powłoce na obu typach płytek jest jednakowa i wynosi 15,5% wagowych w stosunku do całkowitej zawartości niklu i cynku w powłoce, co odpowiada zawartości niklu 17,0% molowych. Fotografie takiej błony wykonaną przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego, przy powiększeniu  $\times 1500$ , przedstawia fig. 11. Również i ta fotografia, tak jak fotografia na fig. 10, sugeruje całkowitą zmianę struktury, w porównaniu ze strukturą błon uzyskanych w przykładach I—VII.

Płytki z fosforanową powłoką malowano natryskowo podkładową farbą, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, uzyskując powłokę o grubości około 23  $\mu\text{m}$ . Próby natryskiwania solą i ocenę wyników prowadzono ściśle tak samo jak w przykładzie I. Tak jak w przykładzie X, próby te z oboma typami stalowych płytek prowadzono w ciągu 480 godzin i nie stwierdzono zasadniczo podcinania powłoki.

Przykład X. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |         |
|--|---------|
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 1,71  |
| Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 17,69 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 2,75  |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,11  |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 24,0 punktu i dodając NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,8 punktu, co odpowiada stosunkowi całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu 30 : 1. Zawartość rozpuszczonego niklu w kąpeli wynosiła 91,4% molowych w stosunku do całkowitej zawartości dwuwartościowych kationów.

Próby prowadzono z dwoma typami stalowych płytek, opisanych i oczyszczonych jak w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukano je zdejonizowaną wodą o temperaturze 20°C i suszono w ciągu 5 minut w suszarce o temperaturze 82°C. Płytek tych nie traktowano następnie inhibitorem.

Otrzymane płytki stalowe z powłoką fosforanową miały wygląd jednolity, barwę niebieskawoszara i powłokę 0,62 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna wykazała, że powłoki na obu typach płytek zawierają 21,0% wagowych niklu w stosunku do łącznej zawartości niklu i cynku, co odpowiada 22,8% molowych niklu. Fotografie takiej błony, wykonaną przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego, w powiększeniu  $\times 1500$ , przedstawia fig. 12. Budowa tej błony jest podobna do budowy błon z fig. 10 i 11.

Płytki obu typów malowano następnie natryskowo podkładową farbą, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, uzyskując powłokę o grubości około 23  $\mu\text{m}$ . Próby natryskiwania solą i ocenę wyników prowadzono ściśle tak samo jak w przykładzie I. Tak jak w przykładach VIII i IX próby przerywano po upływie 480 godzin i nie stwierdzono zasadniczo żadnego podcinania powłoki (patrz fig. 14c i 14d).

Przykład XI. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |         |
|--|---------|
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 1,55  |
| Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 18,04 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 2,89  |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,12  |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 24,4 punktu i dodając NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,5 punktu, uzyskując stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynoszący 49 : 1. Zawartość rozpuszczonego niklu w kąpeli wynosiła 92,3% molowych w stosunku do sumy zawartości dwuwartościowych kationów.

Próby prowadzono z dwoma typami stalowych płytek, opisanych i oczyszczonych jak w przykładzie I. Po opłukaniu płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukano je zdejonizowaną wodą o temperaturze 20°C i suszono w ciągu 5 minut w suszarce o temperaturze 82°C. Płytek tych nie traktowano następnie inhibitorem.

Otrzymane płytki stalowe z fosforanową powłoką miały wygląd jednolity, barwę niebieskawoszara i powłokę 0,52 g/m<sup>2</sup>. Analiza chemiczna wykazała, że powłoki na obu typach płytek zawierają 24,8% wagowych niklu w stosunku do łącznej zawartości niklu i cynku, co odpowiada zawartości niklu 26,9% molowych. Fotografie takiej błony, wykonaną przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego, w powiększeniu  $\times 1500$ , przedstawia fig. 13. Struktura tej błony jest podobna do struktury błon przedstawionych na fig. 10, 11 i 12.

Płytki obu typów malowano następnie natryskowo farbą podkładową, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, wytwarzając powłokę o grubości około 23  $\mu\text{m}$ . Próby natryskiwania solą i ocenę wyników prowadzono ściśle jak w przykładzie I. Próby te przerywano po upływie 480 godzin i na żadnej z płytek obu typów nie stwierdzono zasadniczo wcale podcinania powłoki.

Przykład XII. Przygotowano roztwór kąpieli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |         |
|--|---------|
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 0,63  |
| Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 12,22 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 1,10  |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,11  |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 14,8 punktu i dodając NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,8 punktu, co odpowiada stosunkowi całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynoszący 18 : 1. Zawartość niklu rozpuszczonego w kąpeli wynosiła 95,2% molowych w stosunku do całkowitej zawartości dwuwartościowych kationów.

Próby prowadzono z dwoma typami stalowych płytek opisanych i oczyszczonych jak w przykładzie I. Opłukane wodą płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpielą o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C, po czym opłukiwano je wodą zdejonizowaną o temperaturze 20°C, a następnie suszono w ciągu 5 minut w suszarce o tem-

peraturze 82°C. Płytek tych nie traktowano następnie inhibitorem.

Otrzymane płytki stalowe z fosforanową powłoką miały wygląd bardzo niejednolity, wykazywały smugi i plamy, a barwa ich była różna — od jasnoszarej do czarnej. Grubość powłoki była różna i wahała się od 0,28 g/m<sup>2</sup> do 0,70 g/m<sup>2</sup>.

Analiza chemiczna wykazała, że powłoki na płytkach ze stali Q zawierały 41,3% wagowe niklu w stosunku do całkowitej zawartości niklu i cynku, co odpowiada 43,9% molowych niklu. Powłoka ta zawierała również dużo żelaza, co jest niepożądane.

Fotografię takiej błony, wykonaną przy użyciu punktującego mikroskopu elektronowego w powiększeniu  $\times 1500$ , przedstawia fig. 15.

Aczkolwiek taka struktura jest podobna do struktur powłok zawierających 13—25% wagowych niklu, to jednak niejednolity wygląd, nierównomierna grubość powłok i ich duża porowatość czyni je nieprzydatnym w technice. Z tego też względu, płytek tych nie poddawano próbom z natryskiwaniami solanki.

Przykłady I—XII wykazują, że zawartość niklu w konwersyjnych powłokach z fosforanu niklowo-cynkowego, przy której powłoki te na pomalowanej następnie blasze stalowej, stosowanej w technice, np. takiej jak blacha stalowa do wyrobu nadwozi samochodowych, wykazują odporność na korozję pod wpływem soli, mieści się w bardzo wąskich i ostro zaznaczonych granicach. Jak wykazano w przykładach, przy zawartości niklu w tych wąskich granicach uzyskuje się fosforanową powłokę, której mikrostruktura różni się od mikrostruktury znanych powłok z fosforanu cynku. Te granice zawartości niklu obejmują zawartość od 14 do 26% molowych niklu, co odpowiada około 83,5 do 93,0% molowych niklu rozpuszczonego w kąpeli fosforanującej. W zależności od stosunku całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu w kąpeli możliwe są nieznaczne odchylenia.

W przykładach I—XII wykonano powłoki fosforanowe na 2 gatunkach stali, z których jedna miała powierzchnię nieznacznie zanieczyszczoną węglem, a druga miała umiarkowaną ilość tych zanieczyszczeń, przy czym stosowano tylko jedną farbę, mianowicie farbę podkładową, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, nakładaną przez natryskiwanie. Należy jednak zrozumieć, że liczne z kąpeli fosforanowych opisanych w przykładach I—XII, jak również kąpeli o innym składzie stosowano także na powierzchni innych substratów, takich jak różne gatunki stali o różnym stopniu zanieczyszczenia powierzchnią węglem, stal cynkowana na gorąco i aluminium.

Poza tym, próbne płytki z tych tworzyw po fosforanowaniu poddawano badaniom na korozję po zastosowaniu przyjętej w technice metody katodowego elektropowlekania farbą podkładową, jak również po nanoszeniu tej farby metodą natrysku, jak w przykładach I—XII. We wszystkich przypadkach obserwowano zawsze wyjątkowo wysoką odporność na traktowanie natryskiwaną solanką tylko wtedy, gdy fosforanująca kąpiel zawierała nikiel w ilości około 84—86% molowych w sto-

sunku do całkowitej ilości rozpuszczonych kationów dwuwartościowych.

Poniżej podano przykład, który ilustruje korzyści, jakie uzyskuje się zgodnie z wynalazkiem w przypadku substratów innych niż stal, a w szczególności w przypadku pokrytej cynkiem powierzchni stali cynkowanej na gorąco. W tym przypadku korzyści te osiąga się dzięki wytworzeniu fosforanowej powłoki konwersyjnej o zawartości niklu mieszczącej się w wąskich granicach ustalonych dla stali w wyżej podanych przykładach.

Przykład XIII. Przygotowano roztwór kąpeli fosforanującej o następującym składzie w g/litr:

|  |         |
|--|---------|
| Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 1,42  |
| Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | — 13,02 |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                   | — 2,05  |
| NaF  | — 0,47  |
| NaNO <sub>2</sub>                                | — 0,08  |

Kąpiel ta miała całkowite stężenie kwasu 18,1 punktu i dodając NaOH doprowadzono stężenie wolnego kwasu do 0,7 punktu, co odpowiada stosunkowi całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynoszącej 20:1. Zawartość niklu rozpuszczonego w tej kąpeli wynosiła 90,7% molowych w stosunku do całkowitej zawartości dwuwartościowych kationów.

Do prób stosowano płytki ze stali Q i ze stali F4, opisane w przykładzie I, jak również płytki ze stali cynkowanej na gorąco. Płytki te czyszczono i opukiwano jak podano w przykładzie I i po opłukaniu na płytki natryskiwano w ciągu 2 minut kąpiel o wyżej podanym składzie, ogrzaną do temperatury 60°C. Następnie opłukiwano płytki zdejonizowaną wodą o temperaturze 20°C i suszono w ciągu 5 minut w suszarce o temperaturze 82°C. Również i w tych próbach płytek nie traktowano następnie inhibitorem.

Płytki stalowe pokryte fosforanową powłoką miały wygląd jednolity, barwę niebieskawoszarą i powłokę 0,92 g/m<sup>2</sup>, natomiast płytki ze stali ocynkowanej miały barwę szarawoczną i powłokę 1,67 g/m<sup>2</sup>. Analiza wykazała, że powłoka fosforanowa na płytkach wszystkich typów zawierała 16,2% wagowych niklu w stosunku do całkowitej zawartości niklu i cynku, co odpowiada 17,7% molowym niklu.

Wszystkie 3 rodzaje płytek pokryto następnie natryskowo podstawową farbą, opartą na żywicy epoksyestrowomelaminowej, uzyskując po wysuszeniu powłokę o grubości około 23  $\mu$ m. Próby z roztworem soli prowadzono tak samo jak w przykładzie I, oceniając wyniki również jak w przykładzie I.

Próby z płytkami ze stali Q i ze stali F4 przetrwano po upływie 480 godzin i nie stwierdzono zasadniczo żadnego podcinania powłoki. Płytki ze stali cynkowanej na gorąco nie były wprawdzie po 360 godzinach wolne od objawów podcinania, ale wykazały one bardzo znaczne zwiększenie odporności w porównaniu z płytkami, na których wytwarzano fosforanową błonę przy użyciu stosowanych w technice fosforanów cynku. Na fig. 16 podane fotografię płytki ze stali cynkowanej na gorąco, mającą powłokę zawierającą 17,7% molo-

wych niklu, po próbie trwającej 360 godzin (fig. 16a) i po 480 godzinach (fig. 16b), a obok podano odpowiednie fotografie płytki mającej powłokę ze zwykłego fosforanu cynku, zawierającą 3,5% molowych niklu (fig. 16c i 16d). Fotografie te ilustrują wyraźne korzyści, jakie osiąga się zgodnie z wynalazkiem zarówno odnośnie stopnia podcinania powłoki farby przez sól, jak i czasu, w ciągu którego rozwija się ten proces podcinania.

W celu potwierdzenia strukturalnych różnic w powłokach przedstawionych na fig. 5—8 i 10—13, fosforanowe powłoki wytworzone przy użyciu różnych kąpieli fosforanujących poddano analizie w podczerwieni, wykorzystując technikę tłumionego całkowitego odbicia. Wyniki zestawione w postaci szeregów widm absorpcyjnych przedstawiono na fig. 17a—17f.

Figura 17a przedstawia widmo typowe dla powłok wytworzonych przy użyciu zwykłego fosforanu cynku, co odpowiada przykładowi I. W widmie tym są tylko stopniowe zmiany przy wzroście zawartości niklu w kąpieli fosforanującej powyżej 33,3% molowych, jak w przykładzie I, poprzez 82,6% molowych, jak w przykładzie VI. Jednakże, począwszy od zawartości 85,0% molowych, jak w przykładzie VIII, w widmie jest stopniowa zmiana, widoczna na fig. 17d, potwierdzająca zmianę struktury widoczną w mikrofotografii na fig. 10. Zmiana w widmie staje się bardziej wyraźna przy procentowym wzroście zawartości niklu w kąpieli fosforanującej, jak to uwidoczniają fig. 17e i 17f. odpowiadające przykładom IX i XI.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fosforanowej powłoki zabezpieczającej na narażonym na korozję podłożu metalicznym przez działanie na to podłoże kwaśnym roztworem wodnym, zawierającym kationy co najmniej dwóch dwuwartościowych metali i jony fosforanowe, **znamienny tym**, że na ewentualnie oczyszczonej powierzchni metalicznego podłoża działa się środkiem stanowiącym kwaśny roztwór, zawierający kationy dwuwartościowego niklu i/albo kobaltu oraz jony cynku, przy czym stężenie jonów cynku w roztworze wynosi co najmniej 0,2 g/litr, a stężenie jonów niklu i/albo kobaltu stanowi w stosunku molowym 84—94% stężenia kationów wszystkich metali w roztworze i proces prowadzi się w ciągu takiego okresu czasu, w takiej temperaturze i przy takiej wartości pH, aby wytworzyć na drodze reakcji chemicznej fosforanową powłokę na metalicznym podłożu, po czym usuwa się nadmiar środka.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się środek o stężeniu jonów niklu i/albo kobaltu w roztworze co najmniej 1,0 g/litr.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się środek, w którym zawartość wolnego kwasu w roztworze odpowiada kwasowości 0,5—2,0 punktów.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że stosuje się środek, w którym stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynosi od 10:1 do 50:1.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że działa się środkiem aby wytworzyć powłokę fosforanową o ciężarze wynoszącym co najmniej 1,3 g/m<sup>2</sup>.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się środek zawierający jako kationy cynk i nikiel, przy czym stężenie cynku wynosi 0,2—0,6 g/litr oraz jony fosforanowe w ilości dostatecznej do wytworzenia wodorofosforanu kationów metali, a proces wytwarzania powłoki prowadzi się w obecności środka utleniającego.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 6, **znamienny tym**, że reakcji chemicznej poddaje się powierzchnię przedmiotu metalowego, do której ściśle przylegają zanieczyszczenia węglowe w ilości większej niż 4,3 mg/m<sup>2</sup>.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 6, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się powierzchnię przedmiotów z żelaza, stali węglistej, stali niskostopowej, aluminium lub cynku.

9. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się środek w postaci wodnego roztworu, w którym stosunek całkowitej zawartości kwasu do zawartości wolnego kwasu wynosi 10—50.

10. Sposób według zastrz. 1 albo 6, **znamienny tym**, że stosuje się środek zawierający jony niklu, cynku i jony fosforanowe w takich ilościach, aby otrzymana powłoka fosforanowa miała ciągłą budowę grudkową mieszanego  $Zn_2Ni/PO_4/2 \cdot 4H_2O$ .

11. Sposób według zastrz. 1 albo 10, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór środka zawierający dodatkowo 0,1—1,0 g/litr fluorku.

12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że na powierzchnię przedmiotów z cynku stosuje się środek w postaci roztworu zawierającego dodatkowo prosty fluorek, fluoroboran lub fluorokrzemian.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że działa się roztworem środka w temperaturze 38—65°C.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na oczyszczonej powłokę metalowego przedmiotu działa się roztworem środka w ciągu 30—120 sekund.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztworem środka działa się kolejno na więcej niż jeden przedmiot metalowy i uzupełnia się jego skład przez dodawanie roztworu uzupełniającego, zawierającego zasadniczo 18% molowych (16,5% wagowych) niklu i 82% molowych (83,5% wagowych) cynku w stosunku do sumy kationów obu tych metali w roztworze.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powierzchnię przedmiotu poddaje się uprzednio obróbce za pomocą alkali.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że powierzchnię przedmiotu poddaje się wstępnej obróbce za pomocą alkalicznego roztworu czyszczącego, o alkaliczności wynoszącej 2—10 punktów i obróbkę tę prowadzi się w temperaturze 38—60°C w ciągu 30—120 sekund, po czym płucze przedmiot wodą i następnie działa roztworem środka do wytwarzania fosforanowej powłoki mającej wartość pH 2,5—3,5.



Tabela 2  
Cechy fizyczne powłoki fosforanowej

| Numer przykładu | Morfologia                            | Pozostałość nierozpuszczona w NaOH po 30 minutach % wagowe | Liczba godzin pod natryskiem solanką do chwili utraty adhezji farby | Wiekść podcięcia powłoki z farby | Jednolitość i barwa powłoki, OK oznacza dobrą jednolitość | Główne składniki stałe tworzące fosforanową powłokę          |
|-----------------|---------------------------------------|--|---|----------------------------------|---|--|
| Ia              | Płytki                                | 35—40  | 480   | 0                                | OK, szara   | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                   |
| Ib              | Płytki                                | 35—40  | 96  | 3 mm                             | OK, szara   | $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| IIa             | Płytki                                | 35—40  | 480   | 0                                | OK, szara   | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                   |
| IIb             | Płytki                                | 35—40  | 96  | 3 mm                             | OK, szara   | $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| IIIa            | Płytki                                | 35—40  | 480   | 0                                | OK, szara   | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                   |
| IIIb            | Płytki                                | 35—40  | 72  | 3 mm                             | OK, szara   | $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| IVa             | Płytki                                | 35—40  | 480   | 0                                | OK, szara   | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                   |
| IVb             | Płytki                                | 35—40  | 72  | 3 mm                             | OK, szara   | $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| Va              | Płytki                                | 35—40  | 480   | 0                                | OK, szara   | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                   |
| Vb              | Płytki                                | 35—40  | 120   | 3 mm                             | OK, szara   | $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| VIa             | Płytki                                | 35—40  | 480   | 0                                | OK, szara   | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                   |
| VIb             | Płytki                                | 35—40  | 144   | 3 mm                             | OK, szara   | $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| VIIa            | Płytki                                | 35—40  | 480   | 0                                | OK, szara   | $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                   |
| VIIb            | Płytki                                | 35—40  | 456   | 3 mm                             | OK, szara   | $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| VIIIa           | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 0                                | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| VIIIb           | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 0                                | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| IXa             | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 0                                | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| IXb             | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 0                                | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| Xa              | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 0                                | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| Xb              | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 0                                | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| XIa             | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 0                                | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| XIb             | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 0                                | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| XIIa            | Nieciągła, grudkowata, żle uformowana | 40—60  | nie badano  | —                                | Niejednolita, czarniawa                                   | $Fe_2O_3$ uwodniony, $FePO_4$ i $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| XIIb            | Nieciągła, grudkowata, żle uformowana | 40—60  | nie badano  | —                                | Niejednolita, czarniawa                                   | $Fe_2O_3$ uwodniony, $FePO_4$ i $Zn_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| XIIIa           | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 1 mm                             | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |
| XIIIb           | Ciągła, grudkowata                    | 70   | 480   | 1 mm                             | OK, niebieskawoszara                                      | $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                                 |

FIG.1

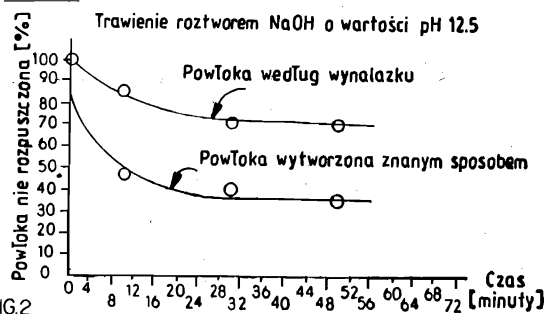


FIG.2

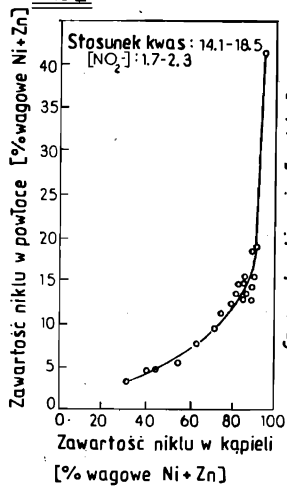


FIG.3

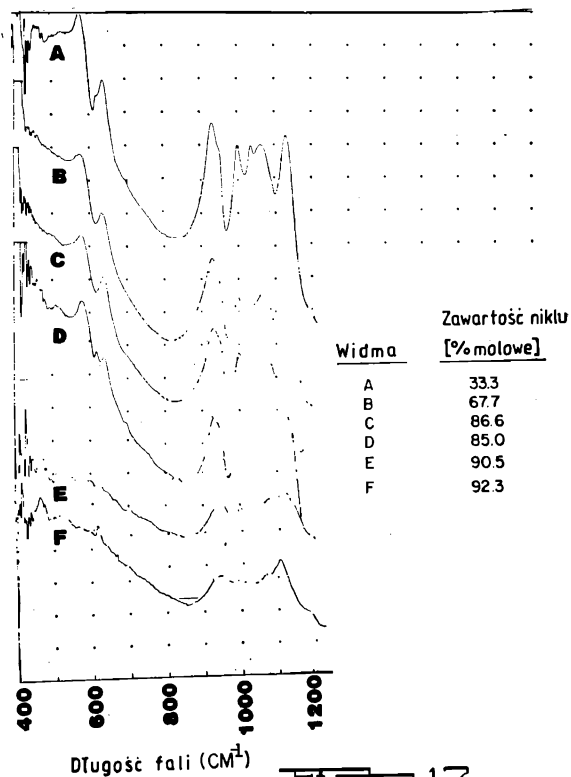
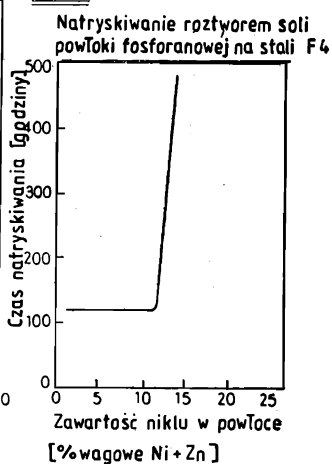
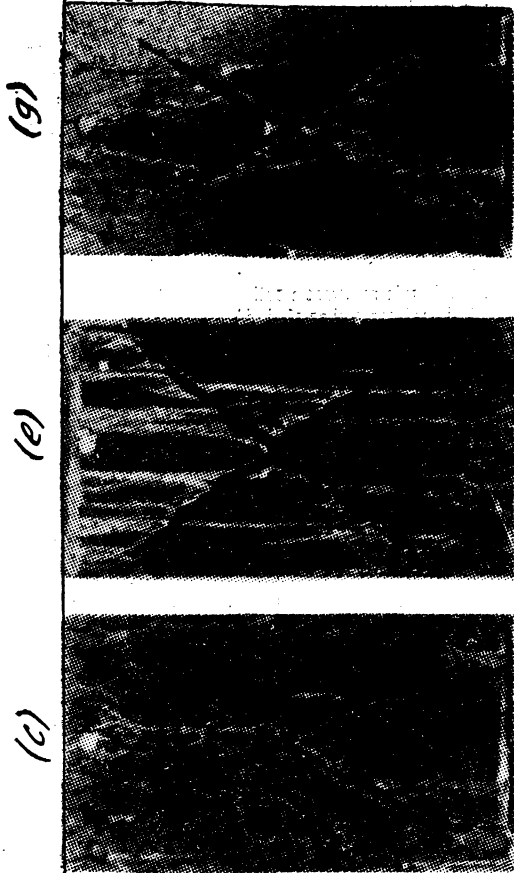


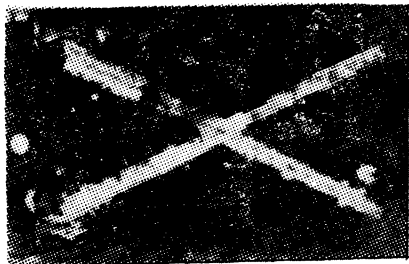
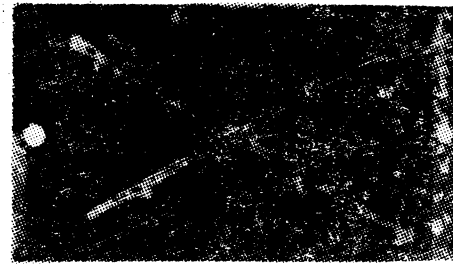
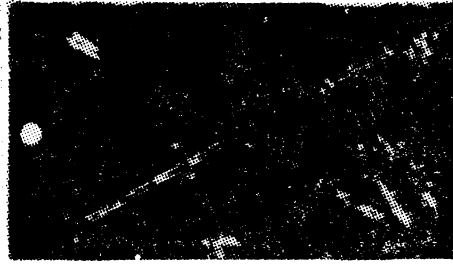
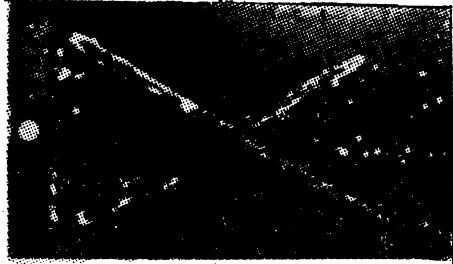
Fig. 17.



(g)

(e)

(c)



(g)

(f)

(d)

(b)

Stal Q

Stal F4



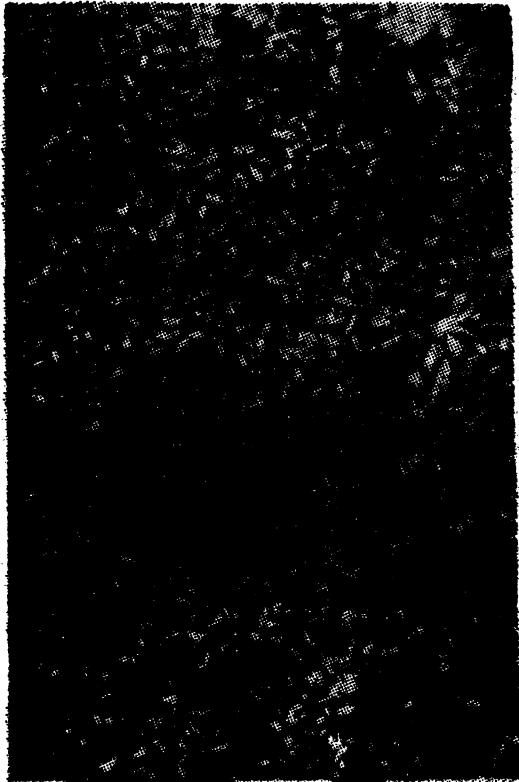


Fig. 6.



Fig. 7.

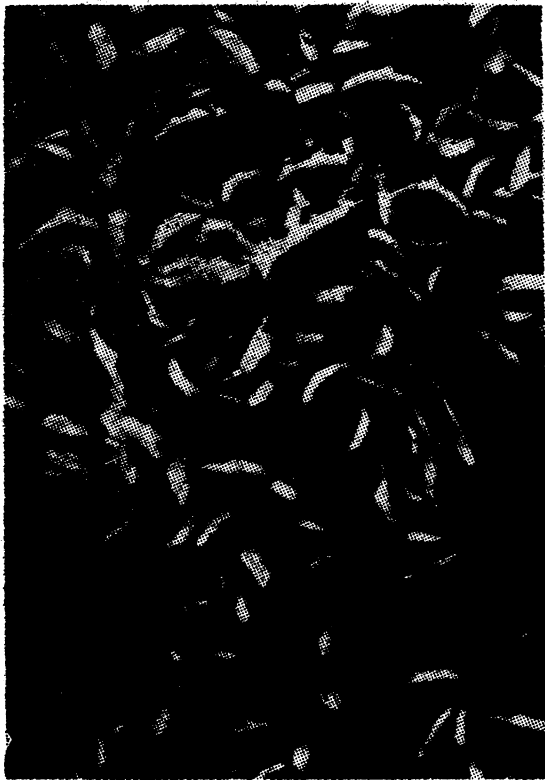


Fig. 8.

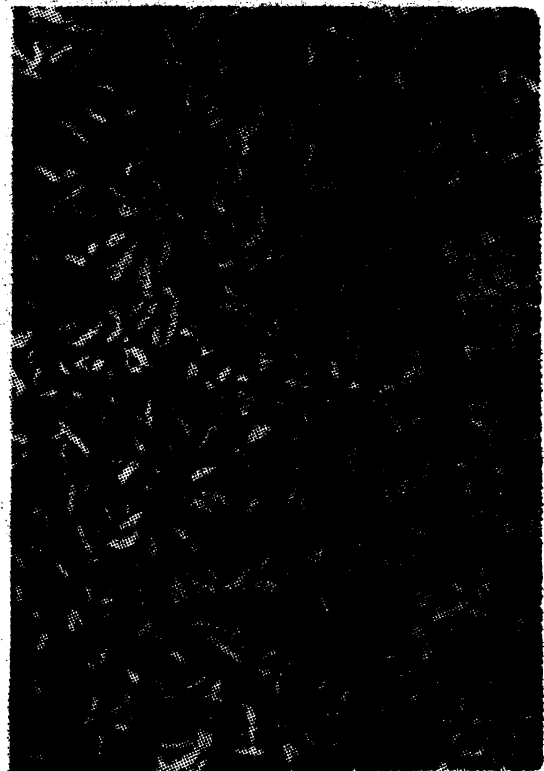
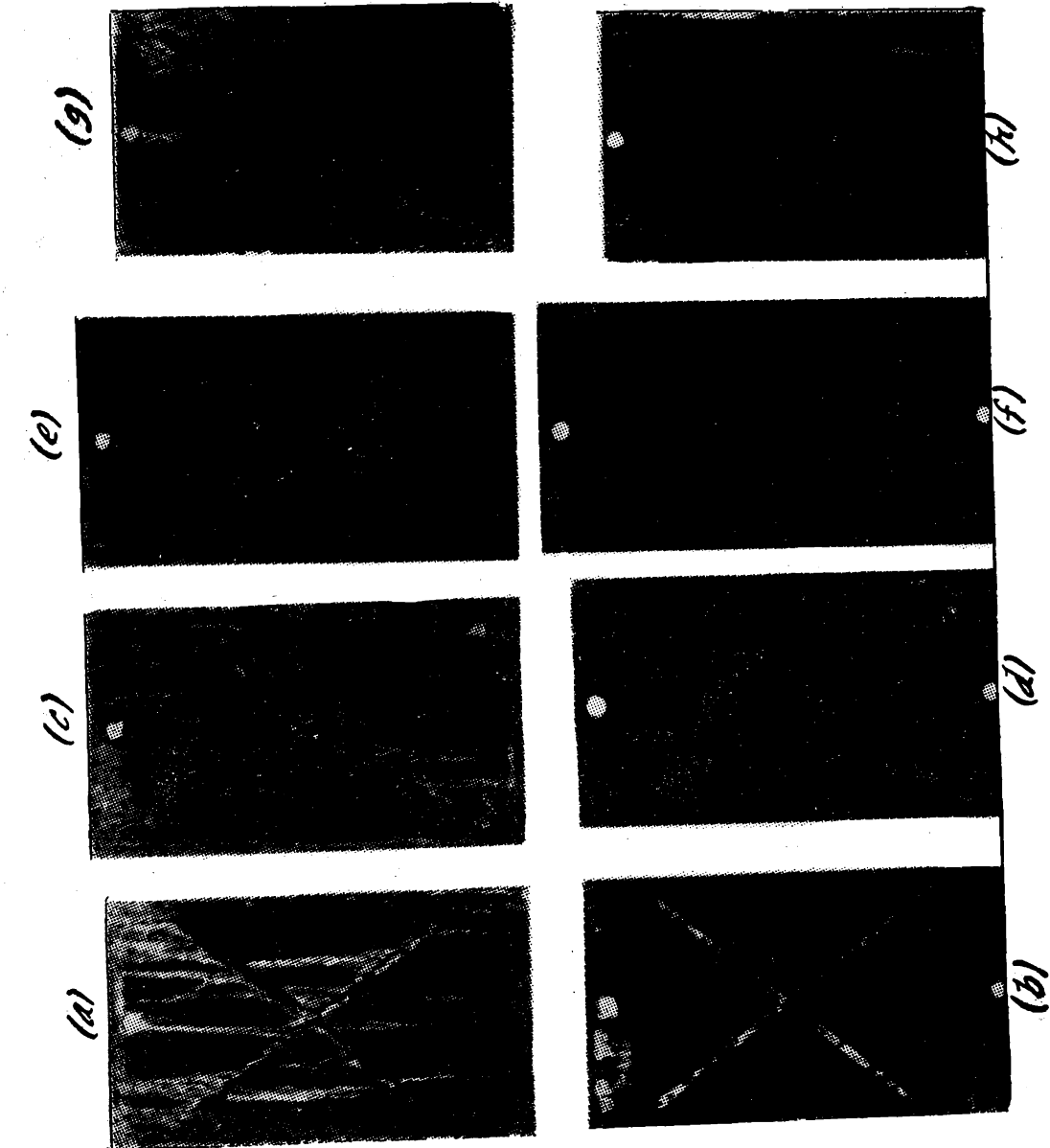


Fig. 9.



Stal Q

Stal F4

FBI.gov



FIG. 10.



FIG. 11.



FIG. 12.

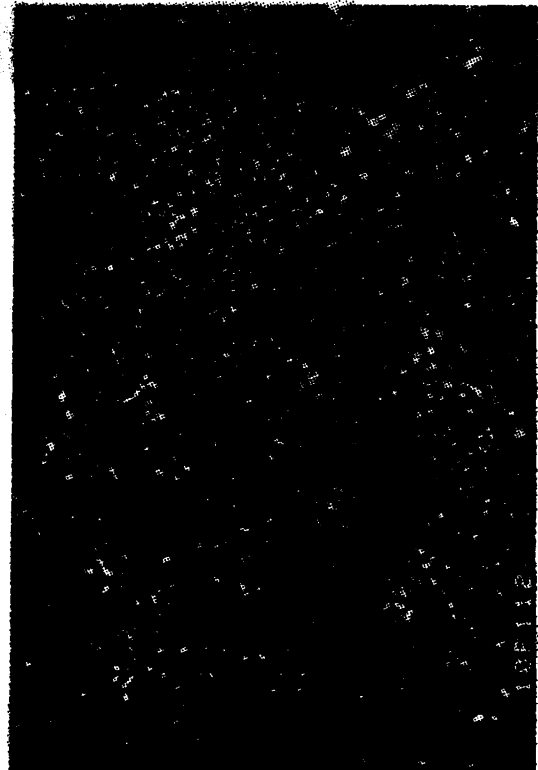
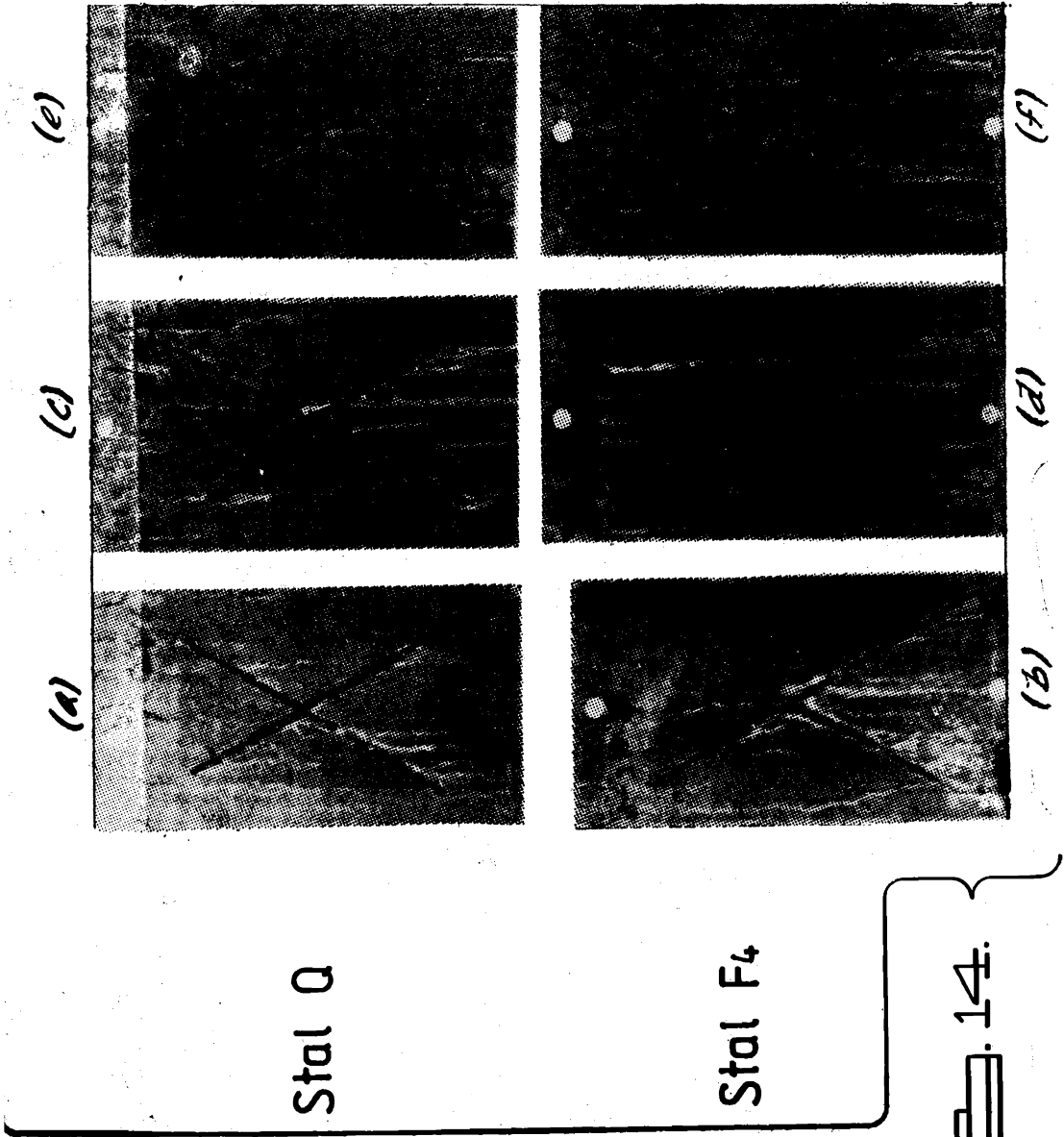


FIG. 13.



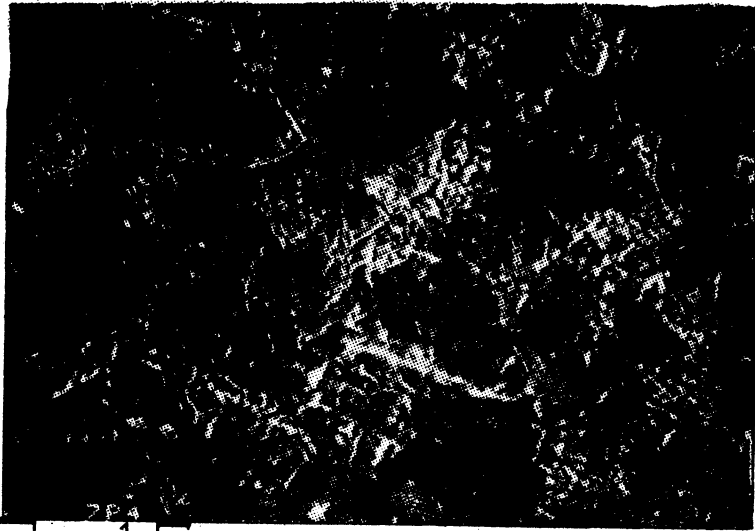
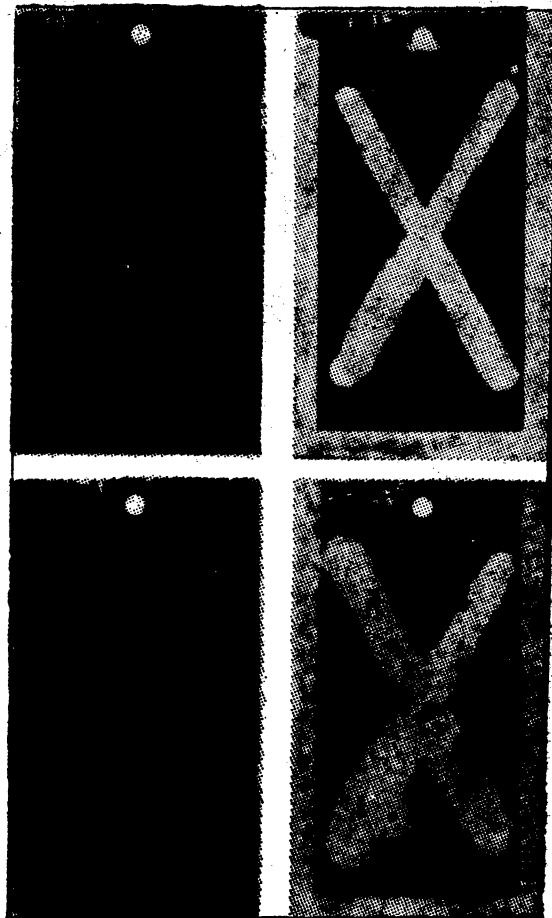


Fig. 15.

Po natryskiwaniu  
w ciągu 360  
godzin

Po natryskiwaniu  
w ciągu 480  
godzin



90.7%

33.3

Zawartość niklu w kąpiel  
fosforanującej [% molowe]

Fig. 16.