

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94468

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C23f 7/26

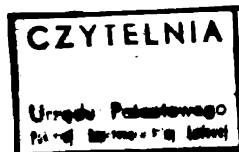
Zgłoszono: 30.03.74 (P. 169934)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C23F 7/26

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977



Twórca wynalazku: _____

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

Środek do pokrywania przedmiotów metalowych przed malowaniem nadający im odporność na korozję

Przedmiotem wynalazku jest środek do pokrywania przedmiotów metalowych przed malowaniem nadający im odporność na korozję oraz zwiększający przyczepność położonej następnie farby.

Oprócz środków w postaci kompleksów znane są środki do pokrywania przedmiotów metalowych przed malowaniem, które stanowią zwykle roztwory CrO_3 w wodzie, korzystnie z dodatkiem środka zwilżającego, jak podano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3351504. Roztwór taki sporządza się z kwasu chromowego i wody, przy czym może on również zawierać sól chromu, co przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3687738. Środki do obróbki metalu przygotowuje się także w roztworach innych niż roztwory wodne. Na przykład, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki przedstawia środek wiążący nakładany pod farbę, który zawiera kwas chromowy rozpuszczony w trzeciorzędowym alkoholu butylowym.

Znane są również środki do pokrywania zawierające kwas chromowy z kwasem fosforowym w tej samej mieszaninie wodnej, jak to podano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3462319.

Chociaż jest rzeczą znaną że dokładnie rozdrobniony cynk reaguje z mocnymi kwasami jak kwas fosforowy, zostało stwierdzone, że środki zawierające cynk z kwasem chromowym są również bardzo użyteczne i że metaliczny cynk znajduje zastosowanie do otrzymywania środków o alkalicznym pH, na przykład środków zawierających fosforan metalu alkalicznego.

Wiele roztworów do obróbki metalu nie zawiera żywic, jednakże szczególnie użyteczne środki mogą również zawierać żywice. Dla przykładu w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3630751 przedstawiono środek, który stanowi roztwór kwasu chromowego lub chromianu zawierający ponadto rozpuszczalny w wodzie kopolimer kwasu italonowego i nitrylu kwasu akrylowego. Dodatek takich żywic znacznie polepsza odporność na korozję otrzymanego środka. Opisano także środki zawierające niewielkie ilości

dających się dyspergować emulsji kwasów poliakrylowych lub lateksu kopolimeru estru kwasu akrylowego w połączeniu z kwasem chromowym itp. Substancje te, jak podano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3185596, użyte w niewielkich ilościach redukują w czasie formowania się pokrycia, sześciowartościowy chrom na przykład z kwasu chromowego.

Oprócz tego, że środki do pokrywania przed malowaniem zawierające sześciowartościowy chrom i jego reduktor są traktowane jako roztwory do obróbki metalu, odnoszą się do nich również środki wiążące, dające pokrycia wiążące. Pokrycie tego typu przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2846342, w którym związkiem sześciowartościowego chromu jest chromian, zwłaszcza dwuchromian amonu. Przy otrzymywaniu pokryć wiążących substancji redukującej nie dodaje się bezpośrednio do środka pokrywającego, lecz raczej rozprowadza się ją na powierzchni metalu pokrytej roztworem kwasu chromowego zgodnie z opisem patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2768103. Przykładami substancji redukujących, stosowanych w pokryciach są takie związki jak kwas bursztynowy, inne kwasy dwukarboksylowe zawierające do 14 atomów węgla, ich wzajemne mieszaniny, lub mieszaniny z jedną lub kilkoma substancjami takimi jak kwas asparaginowy, amid kwasu akrylowego i bursztynowego, co podano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3382081.

Pokrycia wiążące wykazują szczególne właściwości oporności elektrycznej jeśli w ich skład wchodzi krzem, na przykład według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3421949.

Jeden z kierunków badań nad ulepszeniem środków do pokrywania metalu przed malowaniem dotyczył środków zawierających sproszkowany metal, zwłaszcza sproszkowany cynk. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3687738 przedstawiono środek zawierający jako główne składniki sproszkowany cynk i kwas chromowy. W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3067045 i 3462319 podano, że stosuje się pył cynkowy, a opis nr 3671331 dotyczy środka zawierającego subtelnie rozdrobniony cynk, związek sześciowartościowego chromu oraz jego reduktor.

Środki do pokrywania przed malowaniem nakłada się na metalowe powierzchnie w tym celu, aby nadać im odporność na korozję oraz zwiększyć przyczepność położonej następnie farby. Polepszenie jednej lub obydwu tych właściwości można osiągnąć przez uregulowanie pH prekursorowego składnika środka, nazwanego składnikiem podstawowym, co omówiono w zgłoszeniu P-169 930.

Korzystne wypełniacze stosowane w środkach do pokrywania zawierają pył cynkowy. Właściwości fizyczne pyłów zostały opisane we wspomnianych opisach patentowych, przy czym bardziej szczegółowa charakterystyka pyłów cynkowych została podana w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3372038. W opisie tym podano wykaz czterech znajdujących się w handlu typów pyłów cynkowych, jak również przedstawiono informacje dotyczące ich cech charakterystycznych.

Firma American Smelting and Refining Co. wprowadziła niedawno na rynek pył cynkowy L 15 o przeciętnym wymiarze cząstek 5,1 mikronów, przy czym około 11% cząstek ma wymiar większy niż 10 mikronów, maksymalny wymiar cząstek wynosi około 26 mikronów, a około 5% wagowych pyłu posiada cząstki o wymiarach mniejszych niż 2 mikrony. Pozornie wszystkie wspomniane typy pyłów są używane w środkach do pokrywania przedmiotów metalowych. Ponieważ są one składnikami środków używanych do przedmiotów metalowych przed położeniem wierzchniej warstwy farby, należy przede wszystkim wziąć pod uwagę te cechy, jakie pył cynkowy nadaje pokryciu pod farbą. Istotne są więc cechy charakterystyczne pokrycia jako całości włączywszy pokrycie pod farbą i warstwę wierzchnią, spowodowane użyciem pyłu cynkowego.

Dla przykładu, po nałożeniu pokrycia pod farbą często używa się podkładu i tak otrzymany pokryty przedmiot najczęściej poddaje się dalszym zabiegom. Po nałożeniu warstwy wierzchniej pokryty metal zostaje zazwyczaj poddany operacji formowania. W przemyśle samochodowym pokryty przedmiot metalowy może być poddawany pięciu albo więcej zabiegom, takim, jak ciągnięcie, ściskanie, przycinanie, dziurkowanie i gięcie. Wspomniane zabiegi, a zwłaszcza wytłaczanie, ściskanie bądź ciągnięcie powodują poważne osłabienie przyczepności pokrycia do przedmiotu.

Podczas takich zabiegów pokrycie jest narażone na poślizg bądź zgięcie w warunkach danej przyczepności. Podczas wciskania metalu na przykład w matrycę metal spływa, czasami ześlizgując się i rozciągając i tym samym poddając pokrycie działaniu siły ścinania. Dlatego też jest bardzo wskazane, aby zwiększyć przyczepności pokrycia do przedmiotu w takich warunkach przy jednoczesnym zachowaniu innych ważnych właściwości pokrycia, to jest odporność na uderzenia przylegania do przedmiotów i ochrony przed korozją.

Stwierdzono, że przyleganie wierzchnich warstw farby do metalowych powierzchni pokrytych środkiem można zwiększyć przez sporządzenie środka pokrywającego przy użyciu specjalnie rozdrobnionego pyłu cynkowego. Ponadto istnieje możliwość otrzymania lepszej zawiesiny tego pyłu w środku przed użyciem go, przy utrzymaniu innych cech charakterystycznych pokrycia, takich jak odporność na korozję oraz ścisłe przyleganie.

Znane dotychczas pyły cynkowe nie są odpowiednimi materiałami ze względu na szeroki zakres rozkładu wielkości ziaren.

Według wynalazku, środek do pokrywania przedmiotów metalowych przed malowaniem, nadający im odporność na korozję, zawiera w środowisku wodnym lub środowisku będącym mieszaniną wody z trzeciorzędowymi alkoholami lub chlorowanymi węglowodorami, substancję stanowiącą źródło sześciowartościowego chromu oraz sproszkowany cynk o wymiarach cząstek mniejszych niż 16 mikronów, przy czym mniej niż około 10% wagowych posiada wymiar większy niż 10 mikronów a 5 – około 25% wagowych cząstek ma wymiar mniejszy niż 2 mikrony.

Rozkład wielkości cząstek cynku zawarty w środku według wynalazku musi być taki, aby praktycznie wszystkie cząstki miały wymiar mniejszy od 16 mikronów, co znaczy, że nie więcej niż 0,5–1 wagowych może mieć wymiar większy. W celu zwiększenia siły przylegania zewnętrznej warstwy farby w warunkach, jakie spotyka się zwłaszcza w technice, na przykład przy czynnościach związanych z ciągnięciem i wytłaczaniem, korzystne jest aby rozdrobniony cynk nie zawierał więcej niż 2% wagowych cząstek o wymiarze większym niż 15 mikronów. Ponadto, rozkład wielkości ziaren sproszkowanego cynku powinien być taki, aby mniej niż 10% wagowych cząstek posiadało wymiary większe niż 10 mikronów. W celu zwiększenia przylegania warstwy wierzchniej korzystne jest, aby mniej niż 6% wagowych cząstek miało wymiary większe niż 10 mikronów.

Najkorzystniej jest, jeśli sproszkowany cynk posiada cząstki o średnim wymiarze 3,2–6 mikronów, przy czym średni wymiar cząstek może też mieścić się w nieco większym zakresie, takim jak 3,2–6,2 mikronów. Średni wymiar cząstki jest wymiarem, przy którym procent wagowy cząstek posiadających wymiar większy równy jest procentowi wagowemu cząstek o wymiarze mniejszym niż przeciętny. Średni wymiar cząstek subtelnie rozdrobnionego cynku należy jednakże rozpatrywać równoległe z ogólnym rozkładem wielkości cząstek. Dotychczas dostępny pył cynkowy posiadał cząstki o średnim wymiarze 3–4 do 6 mikronów. Pył ten nie jest odpowiednim materiałem ze względu na szeroki zakres rozkładu wielkości cząstek.

Tak więc zasadnicze znaczenie ma rozkład wielkości cząstek, natomiast średnia wielkość cząstek ma znaczenie drugorzędne.

Rozkład wielkości cząstek powinien ponadto być taki, aby 5 – około 25% wagowych cząstek miało wymiar mniejszy niż 2 mikrony. Najlepiej, ze względu na przyleganie warstwy wierzchniej, aby subtelnie rozdrobniony cynk zawierał 10–20% wagowych cząstek o wymiarze mniejszym niż 2 mikrony. Jest także charakterystyczne, że sproszkowany cynk zawiera zwykle mniej niż 5% wagowych cząstek o wymiarze mniejszym niż 1 mikron. Chociaż możliwe jest, aby środek do pokrywania zawierał cynk tylko w postaci subtelnie rozdrobnionego pyłu. Ze względów ekonomicznych korzystne jest aby subtelnie rozdrobniony cynk stanowił tylko część cynku zawartego w środku. Ilość rozdrobnionego cynku wystarczająca do uzyskania pokrycia o zwiększonej odporności na korozję wynosi około 0,32–0,64 miligramów cynku/cm² pokrytego przedmiotu. Można również stosować cynk w ilości 0,215–2,15 miligramów/cm².

Ze względów ekonomicznych nie jest możliwe, przy czym nie jest również korzystne aby subtelnie rozdrobniony cynk nie zawierał tlenu. Sproszkowany cynk może zawierać 12–15% wagowych tlenu albo i więcej, w stosunku do łącznej masy cynku. Jednakże najczęściej cynk zawiera mniej niż 10% tlenu, na przykład 3–5%. Jest wiadomo, że rozdrobniony cynk zawiera niewielkie ilości innych składników, na przykład 0,2% wagowych lub mniej ołowiu i żelaza oraz około 0,1% wagowych, bądź mniej kadmu.

Cynk stosowany do sporządzania środka według wynalazku można celowo mieszać z innymi rozdrobnionymi metalami na przykład może on zawierać do 20% wagowych lub więcej sproszkowanego glinu.

Przed dodaniem do pozostałych składników środka, subtelnie rozdrobniony cynk można wstępnie zmieszać z dodatkowymi substancjami, takimi jak ciecze organiczne, na przykład glikol dwuetylenowy oraz środek zagęszczający jak hydroksyetyloceluloza z pomocniczym środkiem zagęszczającym, który stanowią heteropolisacharydy. Mieszaniny te sporządza się także w wodzie z dodatkiem dyspergującej w wodzie cieczy organicznej.

Środek według wynalazku jako środowisko ciekłe może między innymi zawierać wodę i trzeciorzędowy alkohol butylowy. Zasadniczo wszystkie środki do pokrywania przed malowaniem są ze względów ekonomicznych sporządzone w roztworach wodnych. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3437531 podano inne alternatywne substancje stanowiące fazę ciekłą środków, a mianowicie mieszaniny chlorowcowęglowodorów i alkoholu trzeciorzędowego innego niż trzeciorzędowy alkohol butylowy. Przy doborze fazy ciekłej względy ekonomiczne są bardzo ważne i dlatego faza ta prawie zawsze zawiera łatwo dostępne ciecze.

Metalowe powierzchnie pokryte środkiem według wynalazku nadają się szczególnie do powlekania wierzchnią warstwą jakiegokolwiek farby, to znaczy farbą, podkładem na przykład nałożonym elektrolitycznie, podkładem dającym się spawać, który można stosować przed zgrzewaniem oporowym a także emalią, pokostem lub lakierem.

Ponieważ warstwa zewnętrzna lepiej przylega do pokrytej powierzchni metalu niż do powierzchni niepokrytej, farby często nakłada się na powierzchnie pokryte. Farby takie mogą zawierać pigment w spoiwie lub nie zawierać pigmentu, jak na przykład lakiery celulozowe, pokosty żywiczne i pokosty olejowo-żywiczne jak pokost tungowy.

Farbami mogą być farby o ograniczonej ilości rozpuszczalnika lub wody na przykład zawierające letekst lub rozpuszczalne w wodzie żywice takie jak modyfikowane lub rozpuszczalne żywice alkidowe lub też zawierające reaktywne rozpuszczalniki takie jak poliestry i poliuretany.

Można również stosować farby olejne, farby otrzymane z żywic fenolowych, żywic alkidowych o ograniczonej ilości rozpuszczalnika, żywic epoksydowych, akrylowych, winylowych, poliwinylbutyralowych a także farby olejno-woskowe zawierające na przykład olej lniany z woskiem parafinowym. Farb można używać do wykańczania. Jeśli pokryty przedmiot ma być spawany można stosować zgrzewanie oporowe jak zgrzewanie punktowe, albo spawanie szwowe na przykład przy użyciu elektrod warkowych.

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

Następujące przykłady ilustrują środek według wynalazku i sposób jego stosowania, nie ograniczając zakresu wynalazku.

Do badań przygotowano stalowe płytki o wymiarze 10–20 cm, wszystkie walcowane na zimno, ze stali o małej zawartości węgla. Przed pokryciem płytki ściera się porowatą podkładką do czyszczenia, z włókna syntetycznego impregnowanego materiałem ściernym. Następnie zanurza się je w roztworze czyszczącym zawierającym zazwyczaj chlorowane węglowodory i utrzymywanym w temperaturze około 85°C oraz w roztworze zawierającym na 4,5 l wody około 142 g mieszaniny złożonej w 25% wagowych z fosforanu trójpotasowego i w 75% wagowych z wodorotlenku potasowego. Tę alkaliczną kąpiel utrzymuje się w temperaturze około 65–85°C. Po oczyszczeniu płytki spłukuje się ciepłą wodę i korzystnie suszy.

P r z y k ł a d 1. Środek do pokrywania przed malowaniem w celu nałożenia go na oczyszczone płytki testowe otrzymuje się przez zmieszanie 962 ml wody, 2 g heteropolisacharydowego środka dyspergującego, 2 ml formaliny, 32 g kwasu chromowego, 5,33 g kwasu bursztynowego, 2,67 g imidu kwasu bursztynowego, 14 g tlenku cynku i 1 kropli środka zwilżającego, który jest niejonowym, zmodyfikowanym poliepoksydowym związkiem addycyjnym o lepkości wynoszącej 180 cP i gęstości 1,04 g/ml w temperaturze 25°C. Dla celów porównawczych mieszanina ta zawiera jeszcze 150 g/l dostępnego w handlu pyłu cynkowego L–15 produkcji American Smelting and Refining Co. Użyty pył cynkowy ma przeciętny wymiar cząstki 5–1 mikrona, przy czym około 11% cząstek ma wymiar większy niż 10 mikronów, a największy wymiar cząstki wynosi około 26 mikronów, ponadto pył cynkowy posiada około 5% wagowych cząstek o wymiarze mniejszym niż 2 mikrony. Płytki powleka się przez zanurzenie w porównawczym środku do pokrywania, wyjmując, przy czym nadmiar środka ściera z płytek, które suszy się na powietrzu w temperaturze pokojowej a następnie wypala w piecu w ciągu 4,5 minuty w temperaturze około 288°C. Masa pokrycia płytek ziarnistym cynkiem wynosi 5600 mg/m². Następnie otrzymuje się ziarnisty cynk o przeciętnym wymiarze cząstki 3,2 mikrona, przy czym 1% wagowy cząstek ma wymiar większy niż 10 mikronów, a wszystkie cząstki mają wymiar mniejszy niż 13 mikronów. Ponadto cynk ten posiada 17% wagowych cząstek o wymiarze mniejszym niż 2 mikrony. Cynk otrzymuje się w postaci miątkiej frakcji podczas klasyfikacji handlowego pyłu cynkowego L–15 w klasyfikacji cząstek Donaldsona produkcji Donaldson Company, Inc., Corad Division.

Handlowy pył cynkowy L–15 jest automatycznie podawany do komory obrotowej z jednoczesną regulacją trzech zmiennych to jest przepływu powietrza, szybkości wirnika i tworzenia się wiru. W ten sposób klasyfikator, który został bardziej szczegółowo opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3491879 reguluje ciąg i siłę odśrodkową na wlocie cząstek. Miątką frakcję używaną w środku według wynalazku, określoną poniżej jako „sklasyfikowany” cynk, otrzymuje się z obszaru wiru wirnika tego urządzenia, podczas gdy oddzielona frakcja grubszych cząstek cynku jest przenoszona do strefy leżącej na obwodzie tego urządzenia. Tak sklasyfikowany cynk jest używany do sporządzania środka według wynalazku, który ma taki sam skład jak powyżej opisano z tym, że zawiera 150 gramów sklasyfikowanego pyłu cynkowego w litrze.

Płytki pokrywa się środkiem według wynalazku w sposób analogiczny do wyżej przedstawionego. Przed wykonaniem prób na wszystkie płytki zostaje nałożony podkład jako warstwa wierzchnia. Podkład ten jest bogaty w cynk, daje się spawać, posiada ciężar właściwy 1,86 g/ml, początkową objętość osadu 30% i zawiera

64% wagowych substancji nielotnych. Składnik podkładu, spełniający rolę spoiwa jest sporządzony z żywicy epoksydowej o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Przed użyciem podkładu jego lepkość zostaje zmniejszona na tyle, że odpowiada 45 sekundom wypływu mierzzonego przy pomocy viskozymetru wypływowego nr 4 Ford. Zmniejszenie lepkości uzyskuje się przez dodatek rozpuszczalnika aromatycznego otrzymanego syntetycznie z ropy i posiadającego temperaturę zapłonu 64–67°C. Rozpuszczalnik ten miesza się z 10% wagowymi w stosunku do wagi podkładu, powyżej opisanego handlowego pyłu cynkowego L-15 celem uzupełnienia cynku już znajdującego się w podkładzie. Podkład nanosi się na wszystkie płytki przed położeniem na nich warstwy wierzchniej, rozsmarowując go od dołu do góry płytki prętem nr 20, aż do uzyskania gładkiej, jednorodnej warstwy podkładu na każdej z płytek. Tak otrzymane pokryte płytki suszy się w piecu w ciągu 4 minut w temperaturze 288°C.

Następnie dokonuje się pomiaru adhezji, pokrycia do płytki pod działaniem siły tnącej wykonując test na ciągnięcie. W tym teście obie strony płytki zostają naoliwione lekkim olejem. Następnie płytka zostaje poddana testowi na ciągnięcie, potem naciskowi, ażeby przywrócić jej pierwszy kształt, i ostatecznie, ale już bez oliwienia ponownie poddana testowi na ciągnięcie. Po zakończeniu tego testu płytkę wyciera się do czysta i ustala procent odsłoniętego czystego metalu, bądź też procent warstwy kryjącej pozostałej na płytce. W czasie tego przeglądu płytki porównuje się ze sobą i procentowa pozostałość zostaje ustalona po prostu przez poddanie płytek oględzinom, aczkolwiek można je zamoczyć na 10 sekund w roztworze siarczanu miedzi, zawierającym 160 gramów siarczanu miedzi w 1 litrze wody. Zanurzenie w roztworze miedzi ułatwia ustalenie wizualne jaki procent płytki jest pozbawiony pokrycia dzięki własności tworzenia przez siarczan miedzi warstewki na powierzchni stali, a nie na wypolerowanym cynku. Oznacza to, że miedź z siarczanu miedzi nie osadzi się na pokryciu, w którym cynk został wypolerowany podczas ścierania, ale nie usunięty na tyle, żeby odsłonić stal. Poddanie płytki dwukrotnemu testowi na ciągnięcie odpowiada warunkom zaobserwowanym w przemyśle; na przykład w przemyśle samochodowym. Jak wspomniano, płytki pokryte warstwą podkładu często poddawane były pięciu i większej ilości operacji, włączając rozciąganie, ściskanie, przycinanie, dziurkowanie i zginanie.

Do przeprowadzenia testu na ciągnięcie używa się maszyny do badań wytrzymałościowych pod nazwą Tinius Olsen Duotomatic Sheet Metal Tester, Model BP-612-N, która jest powszechnie używana w przemyśle stalowym do określania ciągliwości płytek stalowych. Na ogół przeprowadza się to w ten sposób, że płytka stalowa o wymiarach 4,5X30,5 cm jest zamocowana pomiędzy matrycami dolną i górną, z których każda ma centralnie umieszczoną szczelinę, co pozwala metalowej wypycharce na poruszanie się przez te matryce do góry na określoną odległość. Wypycharka powoduje przesuwanie płytki w szczelinie matrycy górnej do góry, wywołując ciągnięcie i rozciąganie części płytki poprzez część współdziałającej powierzchni matryc. Matryca dolna o przybliżonych wymiarach 8,9X15,2X1,9 cm jest umieszczona w taki sposób, że jej centralna szczelina o wymiarach 5 X 2,5 cm jest usytuowana bezpośrednio nad wypycharką. Płytkę badaną umieszcza się płasko w poprzek matrycy dolnej w ten sposób, że część płytki wystaje z jednego końca. Matryca górna o wymiarach zasadniczo zbliżonych do matrycy dolnej zostaje wówczas umieszczona na górnej części badanej płytki, a jej centralna szczelina jest usytuowana ponad metalową wypycharkę. Matryca dolna ma na swojej górnej powierzchni dwie wystające krawędzie umiejscowione w poprzek szerokości matrycy, każda po innej stronie szczeliny, o kształcie odwróconej litery U. Niższa część matrycy górnej posiada dwie bruzdy w kształcie litery U, każda o głębokości około 0,6 cm, po obu stronach szczeliny i w poprzek powierzchni spodniej.

Krawędzie są dostatecznie dopasowane do odpowiadających im rowków, tym samym potęgując mocne uchwycenie badanej płytki. Taka konfiguracja krawędzi—bruzda stwarza duże powierzchnie oparcia podlegające tarcia, o czym będzie mowa w dalszej części tekstu. W każdym rogu matryca dolna posiada trzpień wystający ku górze tak, aby mógł być wpasowany w odpowiednią szczelinę w matrycy górnej. Ich zadaniem jest zachowanie stateczności matryc podczas przeprowadzenia testu i nie dotykają one badanej płytki.

Gdy matryca górna znajdzie się na swoim miejscu, odpowiedni zawias zostaje opuszczony na górną część tej matrycy i zaciśnięty. Wystająca z matrycy część badanej płytki zostaje zaciśnięta. Postępując w ten sposób uzyskuje się bardziej trwałe zamocowanie około połowy płytki i w ten sposób podczas przeprowadzania testu tylko druga połowa tej płytki będzie mogła poruszać się i być ciągnięta. Po zaciśnięciu konieczne do tego obciążenie przyrządu wynosi 1360 kg, szybkość tarczy naciągającej przyrządu jest nastawiona na 10, a wypycharka pozwala się na ruch ku górze na odległość około 6,3 cm. Podczas tego ruchu około 1,3 cm drogi początkowej jest podyktowana koniecznością przesunięcia kopulastej wypycharki aby dotknęła do płytki, zaś pozostałe 5 cm drogi wypycharki powoduje przeciągnięcie płytki przez sąsiadujące ze sobą powierzchnie matrycy.

W typowym procesie dla stali o grubości 0,91 cm wypycharka pod działaniem siły 1125–1800 kG porusza się ku górze. Połowa badanej płytki zostaje przeciągnięta w poprzek trzech płaszczyzn nośnych. Dwie z nich stanowią brzozy rowków w układzie rowek—krawędź. Trzecią płaszczyznę nośną stanowi krawędź szczeliny

równoległa i najbliższej położona w stosunku do rowka, którego brzegi stanowią dwie uprzednio wspomniane płaszczyzny nośne. Część płytki faktycznie poddana testowi ma zasadnicze wymiary 4,45X5X5,25 cm. Dla stali o grubości 0,91 cm, wystającą część stanowi zazwyczaj 20–25% długości próbki metalu, poza jej pierwotną długością zbadaną, po drugim ciągnięciu. Po takim ciągnięciu, zasadniczy układ płytki posiada w części środkowej kształt litery U odkształconej ku górze około 5 cm od pierwotnej płaskiej powierzchni.

Płytki przygotowane w powyżej opisany sposób i po przejściu dwukrotnego testu na ciągnięcie, lecz bez poddawania płytek po drugim ciągnięciu naciskowi w celu przywrócenia im ich pierwotnego kształtu, poddawane są testowi odporności na korozję przez natryskiwanie roztworem testowym standardowej soli (mgłą) dla farb i glazur według opisu w ASTM B-117-64. W tym teście płytki pokryte podkładem, po próbie ciągnięcia, zostają umieszczone w komorze utrzymywanej w stałej temperaturze, w której są poddawane subtelnemu natryskowi w postaci mgły 5% roztworem soli przez okres czasu podany w poniższej tablicy. Po wyjęciu z komory płytki są spłukiwane wodą i następnie suszone. Wielkość korozji to jest czerwonej rdzy na badanych płytkach określa się wzrokowo porównując płytki ze sobą.

W tablicy I podano wyniki odporności na korozję uzyskane po poddaniu płytek natryskowi roztworem soli, jako procent powierzchni czołowej płytki wykazującej obecność czerwonej rdzy po 88 godzinach prowadzenia testu. Wyniki testu podwójnego ciągnięcia są również umieszczone w poniższej tablicy I jako wartość średnia dla dwu płytek poddanych temu testowi.

Tablica I

Pokrycie pod farbę	Natrysk roztworem soli % korozji po ciągnięciu (88 godzin)	Podwójne ciągnięcie % pozostałego pokrycia
Handlowe *	36	93**
Klasyfikowane	12	100**

* płytki porównawcze

** średnia z dwu płytek

Należy zauważyć, że płytka przedstawiona w tej tablicy zawiera w pokryciu pod farbą znajdujący się w handlu cynk, a następnie płytkę taką pokrywa się środkiem według wynalazku. Pomiędzy płytkami pokrytymi tymi środkami jest wyraźna różnica w stopniu korozji określonej w procentach na podstawie testu z natryskiem roztworem soli. Jeśli chodzi o test na przyleganiu podczas ciągnięcia, należy wziąć pod uwagę, że wzrost w utrzymaniu pokrycia osiąga się na poziomie wyższym niż 90%, podczas gdy nawet mniejszy wzrost jest nadzwyczaj trudno osiągalny, zaś wzrost do 100% utrzymania można uważać za niemożliwy do osiągnięcia. Obecnie, stosując środek do pokrywania według wynalazku, taki wzrost można łatwo i konsekwentnie osiągnąć.

Przykład II. Na czyste płytki testowe nałożono środek według wynalazku opisany w przykładzie I i suszono wyżej opisanym sposobem.

Porównawczy środek do pokrywania przed malowaniem przygotowano także wyżej opisanym sposobem, z tym wyjątkiem, że użyto pyłu cynkowego, znajdującego się w handlu oznaczonego nr 280, produkcji American Smelting and Refining Company. Cynk użyty do środka porównawczego na przeciętny wymiar cząstek 3,65 mikrona, przy czym około 15% cząstek ma wymiar większy niż 10 mikronów, a 5% wagowych większy niż 16 mikronów. Handlowy pył cynkowy zawiera około 17,5% wagowych cząstek mniejszych niż 2 mikrony. Środek do pokrywania przed malowaniem nakłada się na czyste płytki testowe i suszy ściśle według powyżej opisanego sposobu postępowania. Wszystkie płytki, zarówno pokryte środkiem według wynalazku, jak również środkiem porównawczym mają nałożony podkład. Podkład ten daje się spawać tak jak w przykładzie I, z tym wyjątkiem, że nie zawiera dodatku uzupełniającej ilości handlowego pyłu cynkowego L-15. Nałożenie podkładu wykonuje się w sposób podany w przykładzie I, po czym również w ten sam sposób suszy się podkład, ażeby wszystkie płytki posiadały warstwę wysuszonego podkładu o grubości około 0,5 mm. Przyleganie podkładu do płytek bada się pod działaniem siły ścinającej podczas wykonywania testu na ciągnięcie w sposób podany w przykładzie I. Płytki poddaje się również próbie natrysku roztworem soli opisanej powyżej lecz przed przeprowadzeniem tej próby nie poddaje się ich testowi na ciągnięcie.

Wyniki obu powyższych testów którym poddano płytki, to jest próby natrysku roztworem soli i testu przylegania podczas przeprowadzenia próby ciągnięcia podano w tablicy II. Można zauważyć, że testy odporności płytek na korozję po poddaniu ich ciągnięciu, przeprowadzano nie tylko dla płaszczyzn czołowych badanych płytek lecz także na wycięciach. Wygięcie dla pokrytej płytki wynosi 90° i można je uzyskać przez

uchwycenie przeciwległych krawędzi pokrytej płytki testowej, najbliżej siebie położonych i ręczne zagięcie płytki przy krawędzi powierzchni, takiej jak na przykład krawędź stołu, umiejscawiając płytkę przy krawędzi w ten sposób, aby zagięcie nastąpiło mniej więcej na połowie płytki. Zaginanie przeprowadza się aż do momentu, gdy wzrokowo stwierdza się kąt zagięcia wynoszący w przybliżeniu 90° .

Tablica II

Cynk w środku stosowanym przed malowaniem	Natrysk roztworem soli % korozji bez ciągnięcia (305 godzin)		Podwójne ciągnięcie % utrzymania pokrycia
	Płaszczyzna czołowa	Zagięcie	
Handlowy	5	20	58
Klasyfikowany	4	15	100

Z tablicy II można łatwo zauważyć, że omawiane na początku płytki zawierające w środku do pokrywania przed malowaniem znajdujący się w handlu cynk wykazują wysoce niezadowalające przyleganie pokrycia według testu na ciągnięcie. W dodatku płytki sporządzone dla celów porównawczych nie dają tak dobrych wyników odporności na korozję w próbie natrysku roztworem soli jak płytki zawierające środek do pokrywania według wynalazku. W oparciu o wyniki można stwierdzić, że chociaż środek porównawczy jest sporządzony ze znajdującego się w handlu cynku, posiadającego wymagany procent wagowy cząstek o wymiarze mniejszym niż 2 mikrony i dający się zaakceptować średni wymiar cząstki wynoszący 3,65 mikrona, to taki cynk posiada zbyt wiele cząstek o wymiarze większym niż 16 mikronów, oraz posiada niezadowalający procent wagowy cząstek o wymiarze większym niż 10 mikronów. Dlatego taki ziarnisty cynk daje środek nie do przyjęcia. Środek według wynalazku zapewnia ponadto otrzymanie doskonałego, bardzo dobrze przylegającego pokrycia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do pokrywania przedmiotów metalowych przed malowaniem nadający im odporność na korozję, składający się z substancji stanowiącej źródło sześciowartościowego chromu oraz sproszkowanego cynku w ciekłym środowisku wodnym lub środowisku będącym mieszaniną wody i trzeciorzędowych alkoholi albo chlorowanych węglowodorów, z n a m i e n n y t y m, że zawiera sproszkowany cynk o wymiarach cząstek mniejszych niż 16 mikronów, przy czym mniej niż około 10% wagowych cząstek posiada wymiar większy niż 10 mikronów a około 5–25% wagowych ma wymiar mniejszy niż 2 mikrony.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera sproszkowany cynk o średnim wymiarze cząstek około 3,2–6 mikronów.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera sproszkowany cynk o takim wymiarze cząstek, że nie więcej niż 2% wagowych cząstek posiada wymiar większy niż 15 mikronów, mniej niż około 6% wagowych cząstek ma wymiar większy niż 10 mikronów a około 10–20% wagowych ma wymiar mniejszy niż 2 mikrony.