

NAKŁADANIE POWŁOK MALARSKICH METODĄ ELEKTROFORETYCZNĄ

INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodą ochrony przed korozją, polegającą na nakładaniu warstwy z tworzywa sztucznego oraz porównanie wydajności z metodą galwaniczną prowadzoną w jednakowych warunkach

Stan koloidalny

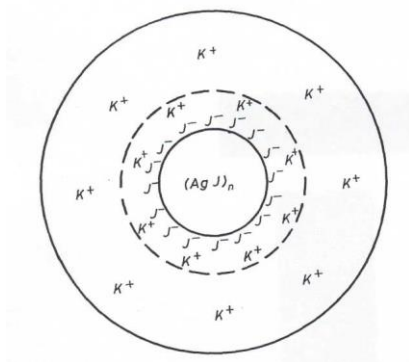
Każdą substancję stałą, ciekłą czy gazową można w odpowiednich warunkach przeprowadzić w stan koloidalny. Osiąga się to w wyniku zdyspergowania (rozproszenia) cząstek zawiesiny lub też w wyniku kondensacji cząstek roztworu rzeczywistego. Ze względu na małe wymiary cząstek koloidalnych powierzchnia rozdziału faz jest bardzo rozwinięta. Koloidy charakteryzują się tzw. powierzchnią właściwą. Jest to stosunek całkowitej powierzchni cząstki zdyspergowanej do jej masy lub objętości. Znaczne rozwinięcie powierzchni w roztworach koloidalnych powoduje, że zjawiska elektrokinetyczne zachodzące na granicy faz odgrywają wyjątkowo dużą rolę. Na każdej granicy faz, a więc i w cząstkach koloidalnych, występuje tzw. podwójna warstwa elektryczna.

Wewnętrzna warstwa zwana **adsorpcyjną** powstaje w wyniku selektywnej adsorpcji jonów lub cząstek dipolowych na powierzchni fazy stałej. Zaadsorbowane jony lub cząstki są ściśle związane z powierzchnią cząstki koloidalnej i nie ulegają oderwaniu nawet w przypadku mieszania. Zjawisko adsorpcji jonów na granicy faz powoduje, że cząstki koloidalne są obdarzone ładunkiem elektrycznym. O jego znaku decyduje ładunek warstwy wewnętrznej - adsorpcyjnej.

Warstwa zewnętrzna **dyfuzyjna** o przeciwnym znaku nie jest związana z cząstką koloidalną. Jest ona ruchoma.

Cząstka koloidalna wraz z otaczającą ją warstwą dyfuzyjną nosi nazwę miceli koloidalnej. Cząstki koloidalne mogą adsorbować zarówno ładunki dodatnie, jak i ujemne. Zależy to od budowy chemicznej koloidu i fazy rozpraszającej, a niekiedy od stężenia i rodzaju jonów w roztworze, np. koloidalny roztwór jodku srebrnego AgJ w roztworze zawierającym nadmiar jodku potasu KJ adsorbują J^- i cząstki mają ładunek ujemny. W roztworze zawierającym nadmiar azotanu srebrnego AgNO_3 cząstki koloidalne adsorbują jony Ag^+ i mają ładunek dodatni.

Poniższy rysunek przedstawia budowę tzw. miceli jodku srebra w roztworze wobec nadmiaru jodku potasu. W skład miceli koloidalnej wchodzi jądro zbudowane z wielu cząsteczek substancji rozpuszczonej (w tym przypadku cząsteczek AgJ). Wokół jądra zaadsorbowane są jony jednego znaku (jony jodkowe J^-). Oprócz tych jonów trwale zaadsorbowanych w warstwie wewnętrznej znajdują się w mniejszej ilości przeciwnie naładowane jony potasowe K^+ , tzw. przeciwyjony. Obecność ładunku elektrycznego na cząstkach koloidalnych jest wynikiem przewagi w warstwie wewnętrznej adsorpcyjnej jonów jednego znaku (przewaga jonów J^- nad jonami K^+). Jądro z warstwą wewnętrzną adsorpcyjną stanowi cząstkę koloidalną. Na rysunku oznaczono ją linią przerywaną. Pozostałe jony potasowe K^+ znajdują się w ośrodku otaczającym cząstkę i tworzą dookoła niej tzw. zewnętrzną warstwę dyfuzyjną.



Rys. Budowa miceli koloidalnej jodku srebrnego w roztworze jodku potasowego

W polu elektrycznym występuje ruch cząstek koloidalnych w kierunku odpowiednich elektrod. Proces ten nosi nazwę **elektroforezy**, przy czym wędrówka cząstek koloidalnych dodatnich do katody nosi nazwę *kataforezy*, a ujemnych do anody — *anforezy*. Proces elektroforezy jest szeroko wykorzystany w praktyce do pokrywania metali lub powierzchni metalizowanych powłokami antykorozyjnymi, dekoracyjnymi lub elektroizolacyjnymi. Jest to tzw. malowanie elektroforetyczne. Proces ten jest podobny do nakładania powłok elektrolitycznych. W porównaniu z procesami elektrolitycznymi wydajność prądowa procesu elektroforetycznego jest znacznie większa, zużywa się mniej energii elektrycznej na przeniesienie jednostki masy z uwagi na znacznie większą masę cząstek koloidalnych lub zawiesin w stosunku do masy pojedynczych jonów.

Zakres zastosowania metody elektroforetycznego pokrywania metali jest bardzo szeroki, gdyż praktycznie każdą substancję można przeprowadzić w stan rozdrobnienia koloidalnego.

Nakładanie powłok malarskich

Powłoki malarskie powstają w wyniku naniesienia na tworzywo konstrukcyjne materiału malarskiego, a następnie wyschnięcia tego materiału z utworzeniem cienkiej warstwy powłoki o grubości rzędu kilku mikrometrów.

W skład materiału malarskiego (farby) wchodzi substancje powłokotwórcze, które są związkami wielkocząsteczkowymi lub olejami schnącymi. Związki powłokotwórcze mają zdolność tworzenia cienkiej powłoki po rozprowadzeniu ich na powierzchni. Oprócz tego głównego składnika, materiał malarski zawiera związki nadające powłokom odpowiednią barwę. Barwniki mogą być rozpuszczalne i wtedy przepuszczają światło tworząc powłoki przezroczyste, lub nierozpuszczalne (pigmenty), które nie przepuszczają światła i tworzą powłoki kryjące podłoże. Substancje powłokotwórcze oraz barwniki są rozpuszczone lub tworzą zawiesinę w przypadku stosowania pigmentów w różnego rodzaju rozpuszczalnikach. Przeważnie stosuje się mieszanie rozpuszczalników organicznych o odpowiedniej lotności. Jedynie w farbách do malowania elektroforetycznego rozpuszczalnikiem jest woda.

Oprócz tych trzech głównych składników materiał malarski może zawierać dodatkowe substancje nadające powłokom technologicznie korzystne własności. Są to środki emulgujące (ułatwiające zwilżenie), środki przeciwdziałające powstawaniu osadu, plastyfikatory (zmiękczacze), sykatywy (zmniejszające czas schnięcia wyrobów olejnych) itp.

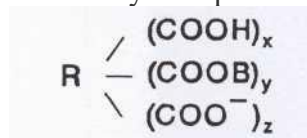
Stosowanych jest wiele metod nakładania powłok malarskich:

- malowanie pędzlem
- pistoletem natryskowym
- metody hydrauliczne
- metody zanurzeniowe
- metody elektrostatyczne

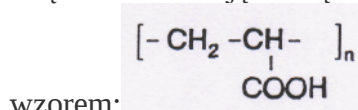
Do najbardziej nowoczesnych metod należy **malowanie elektroforetyczne**. Pierwsza przemysłowa linia do malowania elektroforetycznego została uruchomiona w zakładach Forda w 1960 r. Pierwotnie stosowano jedynie malowanie **anforetyczne**. Przebiega ono pod wpływem przyłożonego napięcia prądu stałego i proces malowania zachodzi na anodzie. W czasie procesu zachodzą jednocześnie co najmniej trzy zjawiska: elektroforezy, elektrolizy, elektroosmozy (faza stała nie porusza się, a faza ciekła tak).

Farby do malowania elektroforetycznego

Do malowania stosuje się specjalne farby tzw. wodorozcieńczalne. Są one roztworem koloidalnym polimerów (substancji powłokotwórczej) oraz pigmentów, wypełniaczy i innych dodatków w wodzie. Jako materiał powłokotwórczy do malowania anforetycznego stosuje się polimery akrylowe czy fenolowe. Polimery te zawierają grupy funkcyjne zdolne do dysocjacji, np. grupy karboksylowe $-\text{COOH}$ w polimerach akrylowych, grupy hydroksylowe $-\text{OH}$ w polimerach fenolowych. Takie polimery nazywane są polielektrolitami. Mogą one uzyskiwać ładunek nie tylko w wyniku adsorpcji jonów na powierzchni cząstek koloidalnych (ładunek ujemny), ale również w wyniku dysocjacji grup funkcyjnych. Powstają wówczas makrojonny oraz proste jony małowcząsteczkowe. We wszystkich wymienionych polimerach stosowanych w procesie anaforezy makrojonny mają ładunek ujemny.



Częściowo zobojętnioną cząsteczkę żywicy akrylowej: można schematycznie przedstawić

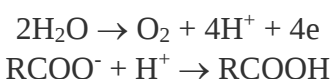


gdzie: R — łańcuch makrocząsteczki,

B — jon jednowartościowej zasady neutralizującej, np. NH_4^+ , Na^+

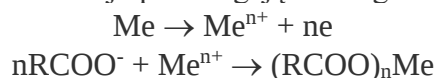
Wartość „z” zależy od stopnia dysocjacji żywicy akrylowej, a więc od warunków zewnętrznych takich jak temperatura, stężenie, pH. Wartość „y” zależy od stopnia zobojętnienia żywicy. Zobojętnienie polikwasu zasadą NaOH lub NH_4OH prowadzi się w celu zwiększenia rozpuszczalności żywicy. Wzrost wartości „x”, czyli zwiększenie ilości grup karboksylowych zmniejsza rozpuszczalność żywicy w wodzie.

Pod wpływem przyłożonego napięcia ujemnie naładowane cząstki farby będą wędrować do elektrody dodatniej (anody), którą stanowi przedmiot przeznaczony do malowania. W obszarze anodowym zachodzi reakcja makrojonów żywicy z jonami wodorowymi powstałymi w wyniku procesu elektrolizy wody. Reakcje zachodzące na anodzie można opisać równaniami:



Przedstawiony proces powoduje wzrost wartości „x” we wzorze makrocząsteczki żywicy. Sprawia to, że materiał malarski osadza się na anodzie w postaci nierozpuszczalnej warstwy.

Na anodzie nie będącej metalem szlachetnym, np. na stali, zachodzą dodatkowo reakcje jonów żywicy z jonami metalu. Reakcje przebiegają według równań:



Powstają wówczas nierozpuszczalne w wodzie sole polikwasów.

W trakcie omawianego procesu zachodzi równoległe zjawisko elektroosmozy. Pod wpływem przyłożonego napięcia następuje ruch fazy ciekłej - wody, w kierunku elektrody. Osadzona wstępnie powłoka o zawartości wody takiej, jak w kąpeli, stanowi półprzepuszczalną przegrodę, przez którą woda może przechodzić, natomiast nie mogą penetrować cząsteczki żywicy. W wyniku procesu elektroosmozy zawartość wody jest zmniejszona poniżej 10%. Otrzymana powłoka ściśle przylega do materiału.

Powłoki otrzymane tym sposobem mają szereg zalet odróżniających je od powłok nakładanych innymi metodami. Powłokę nałożoną elektroforetycznie cechuje równomierne

osadzenie materiału malarskiego oraz dobre pokrycie wszelkich zagłębień, wklęsnięć itp. Wynika to z mechanizmu procesu. Materiał malarski osadza się początkowo na części anody położonej najbliżej katody. Ponieważ osadzana powłoka jest warstwą nieprzewodzącą, stanowi zatem duży opór dla przepływającego prądu i utrudnia elektroosadzanie. Dzięki temu materiał malarski osadza się na częściach bardziej oddalonych. Wskutek tej właściwości otrzymuje się powłoki o znacznej równomierności, odtwarzające wiernie kształt powierzchni pokrywanej. Ta własność powłok malarskich nakładanych metodą elektroforetyczną wpływa na polepszenie ich własności ochronnych.

Z innych zalet malowania elektroforetycznego można wymienić możliwość kontrolowania grubości powłoki, krótki czas pokrywania i możliwość prowadzenia procesu systemem ciągłym. Poza tym istotną sprawą jest stosowanie farb wodorozcieńczalnych, co eliminuje konieczność użycia deficytowych rozpuszczalników organicznych i niebezpieczeństwo pożaru.

Malowanie elektroforetyczne stawia jednak dodatkowe wymagania, które ograniczają wszechstronność tej metody. Metodą elektroforetyczną można nakładać tylko powłoki jednowarstwowe, a instalacja do malowania jest dość kosztowna.

Malowanie elektroforetyczne można prowadzić stosując prąd stały o ustalonym napięciu lub natężeniu. W czasie procesu malowania przy stałym napięciu natężenie prądu spada, a prowadzenie procesu przy stałym natężeniu powoduje wzrost napięcia prądu. Przyczyną tych zjawisk jest wzrastający opór powłoki w miarę wzrostu jej grubości. Wielkość natężenia prądu w czasie jest związana z ilością ujemnie naładowanych cząstek żywicy, przenoszących ładunki do anody; jest ona powiązana z ilością osadzonego materiału malarskiego.

$$I = \frac{U}{R_k + R_a + R_p}$$

gdzie: I — natężenie prądu,

U - spadek napięcia na elektrodach,

R_a - opór powierzchni anody,

R_p - opór powstającej powłoki malarskiej,

R_k - opór kąpeli.

Obecnie wszystkie liczące się w świecie wytwórnie samochodów przeszły na katarforetyczne gruntowanie nadwozi. Ogólne zasady procesu malowania katarforetycznego są podobne do malowania anaforetycznego. Różnice polegają na zmianie biegunowości. Do malowania katarforetycznego stosuje się farby, w których materiałem powłokotwórczym są żywice epoksydowo-aminowe lub epoksydowo-fenyłowe i poliuretanowe. Ogólny wzór żywicy tego typu można przedstawić następująco: R₃N lub RNH₂. Przy neutralizacji kwasem cząsteczka żywicy staje się polikationem R₃NH⁺ lub RNH₃⁺. Jako kation osadza się na katodzie.

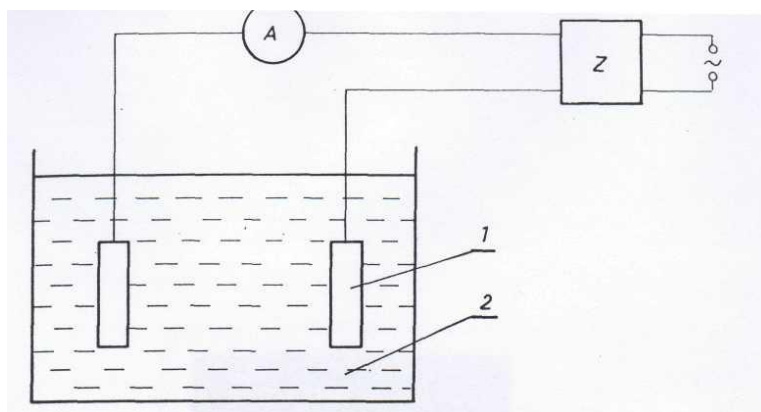
Korzystną konsekwencją malowania na katodzie jest brak reakcji rozpuszczania metalu podłoża, co eliminuje ujemne efekty dekoracyjne występujące przy anaforezie. Nie występuje również szkodliwy wpływ zanieczyszczenia farby anionami z procesu przygotowania powierzchni (anionów CrO₄²⁻, PO₄³⁻). Pozwala to na stosowanie procesu fosforanowania przed malowaniem. Malowanie katarforetyczne wymaga stosowania wyższych napięć podczas nakładania oraz rozbudowanej strefy płukania. Ogólnie koszt urządzeń do malowania katarforetycznego oraz cena farb katarforetycznych są wyższe niż w procesie anaforezy. Jednak koszt ten jest równoważony przez znacznie lepsze właściwości antykorozyjne powłok katarforetycznych w porównaniu z anaforetycznymi.

Opis wykonania ćwiczenia

Ćwiczenie polega na nałożeniu powłoki malarskiej metodą elektroforetyczną na kilku płytkach stalowych. Próbkę pokrywano się przy różnych warunkach.

Przeznaczone do malowania płytki należy odtłuścić przez przemycie acetonem, przepłukać wodą destylowaną i wysuszyć (przygotowanie powierzchni metalu przez obróbkę wstępną powoduje zmianę przewodnictwa powierzchni, dlatego też ma ono decydujący wpływ na wyniki malowania).

Schemat urządzenia laboratoryjnego do nakładania powłok antykorozyjnych metodą elektroforetyczną przedstawiono na rysunku poniżej:



Rys. Schemat układu do malowania elektroforetycznego;

A - amperomierz, Z - zasilacz, 1 — malowana płytka, 2 - naczynie do elektroforezy

Sposób nakładania powłoki

Oczyszczoną i odtłuszczoną płytkę stalową zamocowuje się w uchwycie i wkłada do wanny z kąpielą elektroforetyczną. Następnie uruchamia się mieszadło. Malowanie prowadzi się przy stałym napięciu oraz ograniczonym maksymalnym natężeniu prądu.

Przed malowaniem należy założyć na wannę obudowę z polimetakrylanu metylu (plexi), która zabezpiecza przed przypadkowym dotknięciem urządzenia w trakcie procesu. Po sprawdzeniu obwodu przez prowadzącego ćwiczenie, urządzenie włącza się do sieci. Zadana wartość napięcia lub natężenia ustala się na zasilaczu prądowym.

Malowanie trwa 120 sek. W czasie pierwszych sekund proces przebiega przy stałym natężeniu i wówczas napięcie wzrasta, aż do osiągnięcia zadanej wartości maksymalnej. Czas ten należy zanotować, a następnie prowadzić pomiar malejącego natężenia prądu w funkcji czasu (co 10 s).

Wyjmowanie płytek z kąpeli i nakładanie nowych należy wykonywać po odłączeniu urządzenia od źródła prądu.

Płytkę stalową po wyjęciu z kąpeli elektroforetycznej płucze się wodą destylowaną i suszy w strumieniu gorącego powietrza. Następnie w celu utwardzenia nałożonej powłoki, wkłada się płytkę do suszarki w temp. 170°C na okres 30 min.

Następnie należy sprawdzić jakość wytworzonej powłoki.

Wymagania:

1. Nakładanie powłok malarskich
2. Polimery powłokotwórcze
3. Malowanie elektroforetyczne
4. Rodzaje korozji

5. Mechanizm powstawania korozji
6. Sposoby zapobiegania korozji

Literatura:

1. Jan F. Rabek Polimery Otrzymywanie, Metody badawcze, zastosowanie, Wydawnictwo Naukowe PWN,
2. Herbert H. Uhlig, Korozja i jej zapobieganie, 1976
3. Tadeusz. Hryniewicz, Podstawy teoretyczne i aspekty praktyczne zjawiska korozji, 2010
4. Jacek. Baszkiewicz, Korozja materiałów, 2006