



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 86726

(13) C2

(51) МПК (2009)

C23C 22/00

C10M 173/02

B21D 22/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХОНЬ МЕТАЛІВ, СПОСІБ ТИМЧАСОВОГО ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ ТА СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОРМОВАНИХ ВИРОБІВ

1

(21) а200808303
(22) 20.12.2006
(24) 12.05.2009
(86) РСТ/FR2006/002812, 20.12.2006
(31) 05292773.8
(32) 22.12.2005
(33) EP
(46) 12.05.2009, Бюл.№ 9, 2009 р.
(72) ДЕРЮЛЬ ЕРВЕ, РАШ'ЕЛЬ ЛІДІЯ, ЖАК СОФІ, ЖЕНЕ НІКОЛЬ, СТЕЙНМЕС ЖАН, РОККА ЕММА-НЮЕЛЬ
(73) АРСЕЛОРМИТТАЛ ФРАНС, ТОТАЛЬ ФРАНС
(56) FR 2141934, А, 26.01.1973
GB 2268512, А, 12.01.1994
US 4373050, А, 08.02.1983
GB 792813, А, 02.04.1958
EP 0301120, А, 01.02.1989
EP 0897969, А, 24.02.1999
(57) 1. Спосіб модифікування шляхом карбоксилування поверхонь металів, вибраних із групи, до якої входять цинк, залізо, алюміній, мідь, свинець та їх сплави, а також поверхонь оцинкованих, електrolітично оцинкованих, алюмінованих, міднених сталей, в окиснювальних умовах стосовно до металу шляхом введення згаданих поверхонь у контакт із водним або водно-органічним оброблювальним розчином, який містить суміш органічних кислот, який **відрізняється** тим, що:
- згадані органічні кислоти являють собою насичені карбонові кислоти нормальної будови, які містять від 10 атомів до 18 атомів вуглецю;
- згадана суміш являє собою бінарну або потрійну суміш згаданих кислот;
- відповідні співвідношення цих кислот є такими, що:
для бінарної суміші $x \pm 5\%$ - $y \pm 5\%$, де x та y , виражені у молярних відсотках, відповідні частки обох кислот у суміші евтектичного складу;
для потрійної суміші $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$ - $z \pm 3\%$, де x , y та z , виражені у молярних відсотках, відповідні частки трьох кислот у суміші евтектичного складу;
- концентрація згаданої суміші у згаданому розчині становить щонайменше 20 г/л.

2

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що згадана суміш є бінарною та відповідні співвідношення кислот становлять $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$.
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що згадані окиснювальні умови забезпечені присутністю у розчині сполуки-окиснювача металевої поверхні.
4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що згаданою сполукою-окиснювачем є пероксид водню.
5. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що згаданою сполукою-окиснювачем є перборат натрію.
6. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що згадані окиснювальні умови забезпечені шляхом пропускання через оброблювальний розчин електричного струму.
7. Спосіб за одним із пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що оброблювальний розчин є водно-органічним розчином та містить спільний розчинник.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що згаданий спільний розчинник вибраний з групи, до якої входять 3-метокси-3-метилбутан-1-ол, етанол, н-пропанол, диметилсульфоксид, N-метил-2-піролідон, 4-гідрокси-4-метил-2-пентанон та діацетонівий спирт.
9. Спосіб за одним із пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що оброблювальний розчин є водним розчином та додатково містить поверхнево-активну речовину та/або диспергувальний реагент.
10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що згадана поверхнево-активна речовина вибрана з групи, до якої входять алкілполіглікозиди, етоксильовані жирні спирти, етоксильовані жирні кислоти, етоксильовані олії, етоксильовані нонілфеноли, етоксильовані складні ефіри сорбіту.
11. Спосіб за одним із п. 9 або п. 10, який **відрізняється** тим, що диспергувальний реагент вибраний з групи, до якої входять високомолекулярні поліолі, солі карбонових кислот, наприклад, співполімерів полі(мет)акрилової кислоти, похідні поліамідів, наприклад, поліамідні воски.
12. Спосіб за одним із пп. 1-11, який **відрізняється** тим, що кожна зі згаданих карбонових кислот містить парну кількість атомів вуглецю.

(13) C2

(11) 86726

(19) UA

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що згаданими карбоновими кислотами є лаурилова кислота та пальмітинова кислота.

14. Спосіб за одним із пп. 1-13, який **відрізняється** тим, що згадана металева поверхня являє собою оцинкований сталевий лист, а оброблювальний розчин додатково містить комплексоутворювач для Al^{3+} .

15. Спосіб за одним із пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що згадана суміш є евтектичною сумішшю.

16. Спосіб тимчасового захисту від корозії металевої поверхні, згідно з яким виконують модифікування згаданої поверхні шляхом карбоксилювання, який **відрізняється** тим, що згадане модифікування виконують способом за одним з пп. 1-15.

17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що згадана металева поверхня вибрана з групи, до якої входять цинк, залізо, алюміній, мідь, свинець та їх сплави, оцинковані, алюміновані та міднені сталі.

18. Спосіб виготовлення формованих виробів із листового матеріалу, який має металеву поверхню, вибрану з групи, до якої входять цинк, залізо, алюміній, мідь, свинець та їх сплави, оцинковані, алюміновані та міднені сталі, згідно з яким виконують оброблення згаданого листа шляхом карбоксилювання та його формування, який **відрізняється** тим, що згадане карбоксилювання виконують способом за одним із пп. 1-15.

19. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що згаданим листовим матеріалом є сталь із покриттям із цинку або цинкового сплаву, а формування виконують шляхом штампування.

Цей винахід стосується способу одержання модифікованих шарів на поверхнях металів, вибраних з групи, до якої входять цинк, залізо, алюміній, мідь, свинець та їх сплави, а також на поверхнях оцинкованих, електролітично оцинкованих, алюмінованих (алітованих), міднених сталей, який забезпечує підвищену швидкість утворення модифікованих шарів, які складаються з кристалів дуже малого розміру - від 1мкм до 20мкм.

При застосуванні таких модифікувальних способів оброблення перед формуванням металу досягаються, як правило, принаймні такі ефекти:

- покращення характеристик тертя при механічному змащуванні, наприклад, для штампування листового металу, без застосування мінеральних мастил, які забруднюють метал та навколишнє середовище;

- тимчасовий захист від корозії, причому модифікований шар може бути без утруднень видалений після зникнення потреби в ньому.

Для цього першого типу застосування можна використати способи оброблення, ідентичні способам, які звичайно зветься попереднім фосфатуванням та забезпечують осадження шару фосфату металу, маса якого на одиницю площі поверхні має порядок 1-1,5г/м².

Ці різноманітні процеси модифікування полягають, як правило, у анодному розчиненні металічних елементів поверхні з подальшим осадженням на цій поверхні сполук, які утворюються при реакції цих розчинених металічних елементів із реагентами, присутніми у модифікувальній ванні. Для розчинення необхідно створювати умови, окиснювальні стосовно до металу поверхні, які, як правило, виникають у кислотному середовищі. Осадження сполук металу для утворення модифікованого шару вимагає достатньо високої концентрації, і йому сприяє локальне середовище, яке стає менш кислотним під впливом розчинення металу. Ступінь захисту від корозії, покращення трибологічних та/або адгезійних властивостей, а також інші властивості визначаються природою та

структурою сполук, осаджених на обробленій поверхні.

Для забезпечення поверхневого окиснення металу на поверхні, яка підлягає обробленню, та сприяння його розчиненню можна застосувати хімічні або електрохімічні засоби, а саме використати хімічний окиснювальний реагент, який вводять в модифікувальний розчин, та/або електричну поляризацію поверхні, яку одночасно піддають впливу модифікувального розчину.

Окрім можливого окиснювального реагенту, модифікувальні розчини містять аніони та катіони, здатні утворювати нерозчинні сполуки з розчинним металом поверхні. Таким чином, основними способами модифікування, які застосовуються для сталей, є хроматування оцинкованої (гарячим або електролітичним способом) або алюмінованої сталі, фосфатування нелегованих сталей без покриттів або з покриттями, а також оксалатування легированих сталей, наприклад, нержавіючих сталей.

Після введення в контакт із модифікувальним розчином оброблену поверхню, як правило, промивають для видалення компонентів поверхні та/або модифікувального розчину, які не вступили в реакцію, після чого поверхню сушать із метою ствердження модифікованого шару та/або покращення його властивостей.

Умови застосування, природа та концентрація домішок мають значний вплив на структуру, морфологію та щільність модифікованого шару і, отже, на його властивості.

Перед модифікувальним обробленням може виконуватися попереднє оброблення, яке, як правило, полягає у попередньому знежирюванні та промиванні поверхні, після чого виконується операція, яка зветься рафінуванням, із використанням розчину для попередньої обробки, призначеного для створення та/або активування центрів зародкоутворення на оброблюваній поверхні.

Для цієї мети на даний час як розчини для рафінування оцинкованих поверхонь застосовуються золі або суспензії солей титану, які забезпечують,

у кінцевому підсумку, одержання модифікованого шару, який складається з кристалів меншого розміру та має підвищену густину.

Як заключний етап модифікувального оброблення можна також виконувати заключне оброблення з метою покращення властивостей модифікованого шару. Так, можна здійснити як заключне оброблення хроматування модифікованого шару, одержаного фосфатуванням.

Головною вадою різноманітних способів оброблення, які відповідають сучасному рівню техніки, наприклад, процесів хроматування, фосфатування та оксалатування, є токсичність відповідних продуктів для людського організму та для навколишнього середовища взагалі. Крім того, при з'єднуванні металевих листів із такими модифікованими шарами способом точкового зварювання утворюються токсичні дими.

У документі WO02/677324 запропоновано застосовувати для модифікування металевих поверхонь карбоксилувальне оброблення. Для цієї мети модифіковані шари одержують шляхом введення поверхні у контакт із розчином на водній, органічній або водно-органічній основі, яка містить одну або кілька карбонових кислот у формі розчину або емульсії при концентрації щонайменше 0,1 моль/л, в умовах, окиснювальних стосовно до металевої поверхні. Такими кислотами є монокарбонові або дикарбонові насичені або ненасичені аліфатичні кислоти.

Конкретні процеси оброблення, які застосовувалися до цього часу з використанням згаданого методу, забезпечували задовільні результати з багатьох точок зору, але вони потребують ще додаткового вдосконалення у певних аспектах.

Найкращі результати до цього часу одержують із застосуванням водно-органічних розчинів, які, окрім води, містять додатковий органічний розчинник, використання якого бажано було б уникнути, що забезпечило б спрощення виготовлення оброблювального розчину та покращення гігієнічних умов та безпечності у виробничих приміщеннях. В такому разі доводилося б зберігати суміш у формі емульсії, яка містила б тільки воду, органічну кислоту або кислоти, факультативний окиснювач та поверхнево-активну речовину.

З іншого боку, на лінійці обробки, де застосовуються відомі розчини та емульсії для карбоксилування, спостерігається явище «опудрювання», яке вважається наслідком ламкості кристалів мила, які утворюють покриття, та має місце під час розмотування рулонів листів або під час контакту металу із формувальними пристроями. Це явище має наслідком значне підвищення тертя на поверхні металу під час цих операцій. Так, при формуванні оцинкованого сталевго листа він покривається дрібним порошком, який складається із частинок на основі цинку, які утворюються внаслідок руйнування покриття. Накопичення цих частинок всередині або на поверхні робочих органів штамсів може спричинити пошкодження формованих виробів внаслідок утворення задирок або звуень. Існує також небезпека розриву листа, якщо таке пошкодження покриття спричиняє незадовільне сковзання листа у пристрої для формування

навіть за умови попереднього нанесення змашувальної плівки на поверхню листа.

Нарешті, з боку споживачів існує постійне побажання подальшого підвищення корозійної стійкості.

Метою цього винаходу є створення способу карбоксилувального оброблення металевих поверхонь, зокрема, шарів цинку та цинкових сплавів, нанесених на поверхню сталевго листа способами гарячого або електролітичного цинкування, який забезпечує більш ефективне подолання вищезазначених ускладнень та вад.

Відповідно до цієї мети, предметом винаходу є спосіб модифікування шляхом карбоксилування поверхонь металів, вибраних із групи, до якої входять цинк, залізо, алюміній, мідь, свинець та їх сплави, а також поверхонь оцинкованих, електролітично оцинкованих, алюмінізованих (алітованих), міднених сталей, в умовах, окиснювальних стосовно до металу, шляхом введення згаданих поверхонь у контакт із водним або водно-органічним оброблювальним розчином, який містить суміш органічних кислот, який відрізняється тим, що:

- згадані органічні кислоти являють собою насичені карбонові кислоти нормальної будови, які містять від 10 атомів до 18 атомів вуглецю;

- згадана суміш являє собою бінарну або потрійну суміш згаданих кислот;

- відповідні співвідношення цих кислот є такими, що:

- *для бінарної суміші $x \pm 5\%$ - $y \pm 5\%$ x та y є виражені у молярних відсотках відповідні частки обох кислот у суміші евтектичного складу;

- *для потрійної суміші $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$ - $z \pm 3\%$ x , y та z є виражені у молярних відсотках відповідні частки трьох кислот у суміші евтектичного складу;

- концентрація згаданої суміші у згаданому розчині становить щонайменше 20 г/л.

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, співвідношення кислот становлять $x \pm 3\%$ - $y \pm 3\%$.

Згадані окиснювальні умови можуть бути забезпечені присутністю у розчині сполуки - окиснювача металевої поверхні.

Згаданою сполукою-окиснювачем може бути пероксид водню.

Згаданою сполукою-окиснювачем може бути перборат натрію.

Згадані окиснювальні умови можуть бути забезпечені шляхом пропускання через оброблювальний розчин електричного струму.

Розчин може бути водно-органічним розчином та включати спільний розчинник.

Цей спільний розчинник може бути вибраний з групи, до якої входять 3-метокси-3-метилбутан-1-ол, етанол, н-пропанол, диметилсульфоксид, N-метил-2-піролідон, 4-гідрокси-4-метил-2-пентанон та діацетонний спирт.

Згаданий розчин може бути водним розчином та містити поверхнево-активну речовину та/або диспергувальний реагент.

Згадана поверхнево-активна речовина може бути вибрана з групи, до якої входять алкілполіглікозиди, етоксильовані жирні спирти, етоксильовані

жирні кислоти, етоксильовані олії, етоксильовані нонілфеноли, етоксильовані складні ефіри сорбіту.

Згаданий диспергувальний реагент може бути вибраний з групи, до якої входять високомолекулярні поліолі, солі карбонових кислот, наприклад, співполімерів поліакрилової (поліметакрилової) кислоти, похідні поліамідів, наприклад, поліамідні воски.

Кожна зі згаданих карбонових кислот може містити парну кількість атомів вуглецю.

Згадані карбонові кислоти можуть являти собою лаурилову кислоту та пальмітинову кислоту.

Згадана металева поверхня може являти собою оцинкований сталевий лист, а оброблювальний розчин може містити комплексоутворювач для Al^{3+} .

Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, згадана суміш є евтектичною сумішшю.

Предметом цього винаходу є також спосіб тимчасового захисту від корозії металевої поверхні, згідно з яким виконують модифікування згаданої поверхні шляхом карбоксилування, який відрізняється тим, що згадане модифікування виконують вищезазначеним способом.

Згадана металева поверхня може бути вибрана з групи, до якої входять цинк, залізо, алюміній, мідь, свинець та їх сплави, оцинковані, алюміновані та міднені сталі.

Предметом цього винаходу є також спосіб виготовлення формованих виробів із листового матеріалу, який має металеву поверхню, вибрану з групи, до якої входять цинк, залізо, алюміній, мідь, свинець та їх сплави, оцинковані, алюміновані та міднені сталі, згідно з яким виконують оброблення згаданого листа шляхом карбоксилування та його формування, який відрізняється тим, що згадане карбоксилування виконують вищезазначеним способом.

Згаданим листовим матеріалом може бути сталь із покриттям із цинку або цинкового сплаву, а формування виконується шляхом штампування.

Як буде зрозуміло із цього опису, винахід ґрунтується на застосуванні для виготовлення карбоксильованого розчину або емульсії подвійної або потрійної евтектики нормальних насичених жирних кислот C_{10} - C_{18} або суміші, яка має склад евтектичної суміші. Відповідно до варіанта, якому віддається перевага, усі застосовувані кислоти є кислотами з парною кількістю атомів вуглецю. Особлива перевага віддається бінарній суміші кислот C_{10} - C_{18} . Концентрація евтектики або суміші у карбоксильовальному розчині становить 20г/л або більше.

Слід мати на увазі, що в цьому описі термін «евтектика» означає або просту суміш евтектичного або близького до евтектичного складу, яка містить дві або три нормальні насичені жирні кислоти C_{10} - C_{18} , або справжню евтектику, яка має такий склад, одержану шляхом сплавлення суміші жирних кислот.

За таких умов стає можливим, хоч і не обов'язково, уникнути застосування органічного спільного розчинника, і оброблювальний розчин може містити лише евтектику або суміш кислот евтектичного складу, поверхнево-активну речовину та

воду, якщо необхідні окиснювальні умови досягаються застосуванням електрохімічних засобів. Такий варіант має значні переваги з екологічної точки зору. Згадані окиснювальні умови можна створити також хімічними засобами, а саме шляхом додання окиснювальної сполуки, наприклад, перексиду водню. Може бути бажаним також додання однієї або кількох сполук, які знижують рН середовища, але у більшості випадків рН у межах від 3 до 5, яке досягається довільно у суміші вищезгаданих сполук, є достатньо низьким, зокрема, для карбоксилування оцинкованої листової сталі.

Мінімальну концентрацію евтектики 20г/л вибрано з урахуванням того, що нижче цієї межі швидкість утворення карбоксильованого шару є недостатньою для одержання ефективного модифікованого шару при тривалості оброблення, сумісній з промисловими вимогами.

Винахід буде більш зрозумілим із поданого нижче опису з посиланнями на фігури, які додаються, а саме;

- Фіг.1, де схематично зображено діаграму рівноваги суміші двох жирних кислот А та В в залежності від температури;

- Фіг.2, на якій представлено діаграми рівноваги для бінарних сумішей нормальних насичених жирних кислот HC_{10}/HC_{12} (Фіг.2a), HC_{12}/HC_{16} (Фіг.2b), HC_{16}/HC_{18} (Фіг.2c) та HC_{12}/HC_{18} (Фіг.2d), не розчинених або не розведених у воді або водно-органічному середовищі;

- Фіг.3, де показано розвиток у часі поляризаційного опору для різних евтектик та електролітично оцинкованого сталевих листа (матеріалу порівняння) при виконанні карбоксилування у водно-органічному середовищі;

- Фіг.4, де показано розвиток у часі потенціалу корозії в тих самих умовах, у яких виконувалися дослідження за Фіг.3;

- Фіг.5, де показано результати трибологічних випробувань, виконаних на зразку електролітично оцинкованого листа, карбоксильованого евтектикою HC_{12}/HC_{16} , та на зразку порівняння;

- Фіг.6, де показано результати випробувань, аналогічних виконаним стосовно до Фіг.3, здійснених у водному середовищі з домішкою поверхнево-активної речовини;

- Фіг.7, де показано результати випробувань, аналогічних виконаним стосовно до Фіг.4, здійснених у водному середовищі з домішкою поверхнево-активної речовини;

- Фіг.8, де показано результати трибологічних випробувань, виконаних на зразку оцинкованого гарячим цинкуванням листа, карбоксильованого евтектикою HC_{12}/HC_{16} або сумішшю HC_{12}/HC_{16} , та на зразку порівняння.

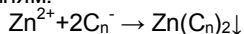
Доцільно спочатку коротко описати принцип карбоксилування металевих поверхонь.

Здатність солей нормальних насичених аліфатичних монокарбонових кислот (карбоксилатів) інгібувати водну корозію металів (Cu, Fe, Pb, Zn та Mg) у нейтральних умовах та на повітрі широко відома. Такий захист зумовлений присутністю тонкої плівки, яка складається з кристалів відповідного мила (солі металу) та гідроксиду обробленого металу. Цей захисний шар утворюється в окисню-

вальних умовах, а корозійна стійкість сильно залежить від довжини вуглеводневого ланцюга та концентрації карбоксилату.

Процес карбоксилування, сам по собі відомий, застосовується, головним чином, до цинку та цинкових покриттів. Карбоксилувальний розчин містить нормальну насичену карбонову кислоту C_n загальної формули $(CH_3-(CH_2)_{n-2}COOH)$, де $n \geq 7$, позначену HC_n , розчинену у воді або у суміші води з неводним розчинником (етанол та ін.), як правило, рівнооб'ємній. До розчину додають окиснювач, наприклад, перборат натрію або пероксид водню, з метою утворення на фазовій межі цинк/розчин достатньої кількості катіонів Zn^{++} . Значення рН розчину становить приблизно 5. За іншим варіантом, окиснювальні умови, які забезпечують утворення катіонів Zn^{++} , створюються шляхом пропускання електричного струму між поверхнею, яка підлягає захисту, та протиелектродом, зануреним у розчин.

Якщо карбонову кислоту позначити HC_n , то основну реакцію утворення карбоксильованого шару на поверхні цинку можна відобразити рівнянням:



Сполуки, які можна застосовувати в контексті цього винаходу, а саме як кислоти, так і поверхнево-активні речовини, можна одержувати з сільськогосподарської продукції нехарчового призначення (соняшникової, лляної, рапсової та інших рослинних олій). Їхня перевага полягає в тому, що вони замінюють шкідливі для довкілля мінеральні масла, які застосовуються для змащування металевих поверхонь, та екологічно небезпечні розчини для фосфатування та хроматування, які застосовуються для захисту металевих поверхонь від корозії.

Ефективність карбоксилувального оброблення досліджено, головним чином, для випадку застосування розчинів на основі нормальних насичених карбонових кислот, які містять від 7 атомів до 18 атомів вуглецю; при цьому виявлено, що стеаринова кислота HC_{18} є сполукою, яка має особливі переваги з точки зору оптимізації стійкості до водної корозії та атмосферної корозії покриттів, які складаються із цинкових миль.

Однак авторами цього винаходу з'ясовано, що ще кращі результати як з точки зору захисту від корозії, так і стосовно до поведінки карбоксилатних покриттів у процесі використання (зменшення опудрювання) можна одержати при застосуванні евтектики або суміші евтектичного складу двох або трьох нормальних насичених карбонових кислот, що містять від 10 атомів до 18 атомів вуглецю, які звуться «насиченими жирними кислотами $C_{10}-C_{18}$ ». Така евтектика або суміш забезпечує значне покращення корозійного захисту у порівнянні з покриттями, одержаними із застосуванням однієї кислоти або суміші кислот не наблизеного до евтектики складу. Змащувальні властивості покриттів за цим винаходом також є відмінними. Вони дозволяють уникнути застосування змащування продукції з покриттям під час формування.

Серед згаданих насичених жирних кислот перевага віддається кислотам із парною кількістю атомів вуглецю.

Насиченими жирними кислотами з парною кількістю атомів вуглецю, які можуть бути використані в рамках цього винаходу, є:

- капринова кислота HC_{10} ;
- лауринова кислота HC_{12} ;
- міристинова кислота HC_{14} ;
- пальмітинова кислота HC_{16} ;
- стеаринова кислота HC_{18} .

Дослідження бінарних сумішей згаданих кислот дозволяє виявити існування двох конкретних співвідношень, які зумовлюють появу відповідно перегину та мінімуму на кривій температури плавлення. На Фіг.1 схематично зображено діаграму рівноваги суміші двох жирних кислот А та В в залежності від температури. Мінімум (точка е) вказує на утворення евтектики, а зміна нахилу кривої в точці u відображає в загальному вигляді існування конкретної молекулярної сполуки с формули A_mB_n (де символи m та n означають молярні частки відповідно кислот А та В).

Було виконано дослідження бінарних сумішей насичених жирних кислот, одна з яких містить на 2 атоми вуглецю менше, ніж інша, тобто сумішей типу HC_n+HC_{n+2} . В цьому випадку евтектика завжди утворюється при складі, який відповідає одній молекулі кислоти з довшим ланцюгом на три молекули іншої кислоти. Крім того, перегин (точка u, Фіг.1) який відповідає комплексу, завжди з'являється при молярному співвідношенні кислот приблизно 1:1.

На Фіг. 2b та Фіг. 2d зображено діаграми рівноваги для бінарних сумішей HC_{12}/HC_{16} та HC_{12}/HC_{18} . Видно, що точка евтектики e, як і точка вигину u, яка відповідає комплексу, не відповідають молярним часткам відповідно 25% та 50%, як це має місце у сумішах кислот, для яких значення довжини ланцюгів відрізняються лише на два атоми вуглецю (Фіг.2a для HC_{10}/HC_{12} та Фіг.2c для HC_{16}/HC_{18}). Евтектика зміщується у бік підвищених молярних концентрацій жирної кислоти з коротшим ланцюгом. Форма діаграми для бінарної суміші та положення точок u та e є функціями більш або менш обмеженої стабільності комплексу. Ця форма залежить від різниці між значеннями довжини ланцюгів компонентів, точніше, від різниці між точками плавлення двох жирних кислот. В Таблиці 1 подано склади евтектик є різних бінарних сумішей та їхні температури плавлення $T_{f(e)}$.

Характеристики складу евтектик є, подані в Таблиці 1, є приблизними. За літературними даними, вони можуть варіювати в межах кількох відсотків. Ці відмінності зумовлені різницею в чистоті використаних жирних кислот.

Таблиця 1

Властивості досліджених сумішей жирних кислот

Суміші HC_n	Склад e (% мол.)	$T_{f(e)}$ (°C)
HC_{10}/HC_{12}	65/35	18
HC_{12}/HC_{14}	69/31	34,2
HC_{12}/HC_{16}	81/19	32,7

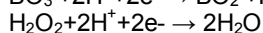
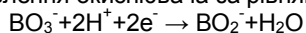
HC ₁₂ /HC ₁₈	81,5/18,5	37,0
HC ₁₄ /HC ₁₆	58/42	42,6
HC ₁₄ /HC ₁₈	61/39	44,1
HC ₁₆ /HC ₁₈	72,5/27,5	51,1

Було здійснено карбоксилювання листових сталей, оцинкованих з обох боків електролітичним способом, із застосуванням вищезазначених евтектик.

Сталеві листи знежирювали у знежирювальній лужній ванні, аналогічній ваннам, які застосовуються при промислового лужному фосфатуванні. Після такого оброблення листи промивали. Потім виконували карбоксилювальне оброблення хімічним способом (за присутності у ванні окиснювача, наприклад, пероксиду водню або тетрагідрату перборату натрію) або електрохімічним способом.

Окиснювальні умови забезпечують швидку реакцію між Zn^{2+} та C_n^- з утворенням дрібних кристалів карбоксилату цинку.

В разі використання ркиснювачів експерименти свідчать, що пероксид водню та тетрагідрат перборату натрію забезпечують аналогічні результати. Перевага використання окиснювача пояснюється збільшенням кількості Zn, що переходить у розчин поблизу фазової межі субстрат/розчин, та/або локальним підвищенням pH внаслідок відновлення окиснювача за рівняннями реакцій:



Щодо кількості пероксиду водню, то для забезпечення якісного покриття поверхні кристалами карбоксилату вона не повинна бути надмірно великою. Надлишок пероксиду водню спричиняє прискорене розчинення карбоксилату з утворенням перкислоти. Концентрація H_2O_2 у розчині має становити, наприклад, від 2г/л до 15г/л. При концентрації нижче ніж 2г/л середовище, як правило, є недостатньо окиснювальним для утворення достатньої кількості Zn^{2+} у розчині. При цьому тривалість реакції може бути несумісною з вимогами промисловості. При концентрації понад 15г/л середовище, як правило, є надто окиснювальним, і кристали утворюються незадовільно. Оптимальна концентрація H_2O_2 у розчині лежить у межах від 8г/л до 12г/л.

Перборат натрію є менш зручним реагентом у порівнянні з пероксидом водню внаслідок його нижчої розчинності у воді. Застосування пероксиду водню забезпечує ширші можливості вибору концентрацій окиснювача.

Спільним розчинником, якому віддається особлива перевага, є 3-метокси-3-метилбутан-1-ол (ММВ). Цей розчинник є ефективним та піддається біорозкладу. Крім того, його температура спалаху, тобто температура, вище якої він стає займистим, становить 71°C, в той час як для етанолу, наприклад, вона становить 12°C. Таким чином, ММВ забезпечує більш безпечні умови праці, ніж етанол. Окрім ММВ, можна застосовувати, зокрема, етанол, n-пропанол, диметилсульфоксид, N-метил-2-піролідон, 4-гідрокси-4-метил-2-пентанон та діацетонівий спирт.

Щодо застосування евтектики жирних кислот, то першою перевагою є зниження температури плавлення у порівнянні з випадком застосування однієї жирної кислоти, що випливає з Фіг.2. Це дозволяє підтримувати порівняно низьку температуру карбоксилювальної ванни, у більшості випадків приблизно 45°C, особливо в разі застосування водно-органічного середовища.

Евтектику виготовляють шляхом сплавлення суміші кислот, які складають евтектику, протягом кількох годин. Потім суміш повільно охолоджують до температури навколишнього середовища.

У поданих нижче прикладах листи електролітично оцинкованої сталі (товщина шару цинку 7,5мкм) обробляють із метою одержання густини карбоксильованого шару в межах від 1г/м² до 2г/м², оскільки, як показала практика, при цьому забезпечується максимальний ступінь покриття листа.

Густину карбоксильованого шару визначають шляхом вимірювання різниці мас карбоксильованого субстрату та субстрату, промитого дихлоретаном в умовах ультразвукової обробки, при якій забезпечується розчинення карбоксильованого шару.

Стійкість до водної корозії випробувальних зразків визначали у класичній трьохелектродній електрохімічній комірі шляхом вимірювання потенціалу корозії та поляризаційного опору. Як електроліт застосовували водний розчин за стандартом ASTM D1384-87 (148мг/л Na_2SO_4 , 138мг/л $NaHCO_3$, 165мг/л $NaCl$, pH 7,8). Цей корозійний розчин звичайно використовують для оцінювання ефективності інгібіторів корозії у лабораторних умовах.

Стійкість до атмосферної корозії зразків із площею поверхні 50см² досліджували за стандартом DIN 50017 із застосуванням камери штучного клімату, де зразки встановлювали вертикально та експонували в режимі 24-годинних циклів, кожний з яких включав витримання протягом 8год при відносній вологості 100% (пара бідиляту при 40°C), а потім витримання в навколишньому повітрі протягом 16год. Руїнування покриття оцінювали шляхом візуального спостереження та із застосуванням рентгенодифракційного методу.

Ступінь опудрювання зразків оцінювали шляхом вимірювання різниці мас субстрату перед проходженням та після проходження між двома натискними валками. Втрату маси, виміряну таким чином, можна пов'язати зі схильністю покриття до опудрювання.

Трибологічні випробування виконували з метою оцінювання змащувальних здатностей покриття під час штампування. Випробування виконували на площинному трибометрі з контролем зусилля стискання шляхом переміщення притиснутого зразка листа зі швидкістю від 1мм/с до 100мм/с та вимірювання змін відстані між плоскими робочими частинами, які забезпечували стискання листа. Таким чином можна визначати коефіцієнт тертя в залежності від тиску стискання.

Були досліджені, зокрема, бінарні евтектики жирних кислот з парною кількістю атомів вуглецю, а саме:

- $\text{HC}_{10}/\text{HC}_{12}$;
- $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$;
- $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{18}$.

Спочатку досліджували покриття, одержані із застосуванням цих трьох евтектик, розчинених у водно-органічному середовищі у присутності перексиду водню. Ванни мали такі характеристики:

- середовище: 50% (об'ємних) води та 50% (об'ємних) 3-метокси-3-метилбутан-1-олу (ММВ);
- концентрація H_2O_2 5г/л;
- температура 45°C;
- склад та концентрації евтектик та тривалість карбоксилювання згідно з Таблицею 2.

Таблиця 2

Склад та концентрації випробуваних евтектик та тривалість карбоксилювання

Суміш	Склад евтектики, % (мол.)	Концентрація, г/л	Тривалість карбоксилювання, год
$\text{HC}_{10}/\text{HC}_{12}$	65/35	85	4
$\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$	81/19	55	4
$\text{HC}_{12}/\text{HC}_{18}$	81,5/18,5	45	2

Тривалість перебування зразків листа у ваннах визначали з урахуванням одержання густини карбоксилюваного шару в межах від 1г/м² до 1,5г/м².

Спостереження за допомогою сканувального електронного мікроскопа свідчить, що кожний з одержаних осадів забезпечує задовільне покриття поверхні зразка. При застосуванні евтектик $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ та $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{18}$ спостерігаються дрібні кристали у формі паралелепіпедів розміром від 5мкм до 10мкм. У випадку евтектики $\text{HC}_{10}/\text{HC}_{12}$ кристали є здебільшого сферичними або циліндричними.

Дослідження осадів рентгеноструктурним методом показує, що кристалізація осадів не є вираженою. Це явище саме по собі не є вадою з точки зору шуканих властивостей, але воно утруднює ідентифікацію осадів. В той самий час шляхом синтезу карбоксилатів Zn у формі порошків з'ясовано, що утворені сполуки мають структуру, близьку до $\text{ZnC}_{n1}\text{C}_{n2}$, де C_{n1} та C_{n2} означають карбоксилат-іони, які відповідають двом кислотам суміші евтектичного складу з кількістю атомів вуглецю n_1 та n_2 .

На Фіг. 3 показано розвиток у часі поляризаційного опору R_p покриттів, а на Фіг.4 - аналогічний розвиток потенціалу корозії E_{corr} у корозійному водному розчині для трьох вищезазначених досліджених покриттів, а також для порівняння ті самі характеристики для некарбоксилюваного електролітичного цинкового покриття EG.

З показаних даних видно, що покриття за цим винаходом мають значно кращі характеристики у порівнянні з покриттями, одержаними тільки способом електролітичного цинкування. Для останніх поляризаційний опір має порядок 2кОм·см², а карбоксилатні покриття, які звичайно наносяться із застосуванням однієї жирної кислоти, забезпечують лише порівняно незначне покращення цієї

характеристики (до 15кОм·см²). Навпаки, покриття за цим винаходом забезпечують значення згаданої характеристики, які перевищують у 5-15 разів значення, які спостерігаються для електролітичних цинкових покриттів. Покриття, в першу чергу ті, що одержані із застосуванням евтектики $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$, а також евтектики $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{18}$, забезпечують найкращі абсолютні значення характеристики та її стабільність у часі. Що стосується потенціалів корозії, то ці показники для покриттів за цим винаходом перевищують на 80-140мВ відповідні значення для електролітичного цинкового покриття. В цьому разі найкращий результат забезпечує також евтектика $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$. Покриття, одержані із застосуванням однієї жирної кислоти у водно-органічному середовищі, звичайно забезпечують потенціал корозії порядку від -1020 мВ до -1080 мВ, тобто є менш сприятливими, ніж покриття за цим винаходом.

Опір атмосферній корозії оцінювали також шляхом спостереження короерованої поверхні зразків після 20 циклів витримання у вищезазначених умовах.

По збіганні 10 циклів корозія спостерігається на 100% поверхні електролітичного цинкового покриття; навпаки, покриття, одержане із застосуванням евтектики $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$, яка дає найкращі результати, не має ознак корозії після 20 циклів. Щодо інших сумішей, то корозія після 20 циклів спостерігається приблизно на 7% загальної поверхні (для $\text{HC}_{10}/\text{HC}_{12}$) та 10% (для $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{18}$). Ці результати є порівнянними з одержаними при застосуванні індивідуальних жирних кислот у водно-органічному середовищі, або перевищують їх.

Крім того, рентгенодифракційні дослідження не виявили присутності кристалізованих продуктів корозії.

Трибологічні випробування виконували на покритті, одержаному із застосуванням евтектики $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$, яке порівнювали з електролітичним цинковим покриттям. Результати подано на Фіг.5, де показано залежність коефіцієнта тертя покриття від тиску контакту для обох покриттів. Трибологічні характеристики електролітично оцинкованої сталі без покриття значно погіршуються при зростанні тиску контакту, в той час як таке погіршення не має місця у присутності покриття за цим винаходом, для якого спостерігається постійний низький коефіцієнт тертя такого самого порядку величини, як для покриттів, одержаних із застосуванням індивідуальних жирних кислот. Таким чином, підтверджено, що це покриття придатне для застосування як змащувальний засіб при штампуванні листової сталі, покритої цинком або цинковим сплавом.

Підтверджено також, що це покриття мало схильне до опудрювання. Після 20 проходів через натискні валки виміряна втрата маси покриття становить 0,2г/м², тоді як для сталі, покритої модифікувальним шаром $\text{Zn}(\text{C}_7)_2$, вона досягає 0,4г/м².

Загалом, карбоксилатні покриття, одержані із застосуванням бінарних сумішей жирних кислот евтектичного складу, мають принаймні однакові характеристики з покриттями, одержаними із застосуванням індивідуальних жирних кислот у вод-

но-органічному середовищі, і часто перевищують їх з усіх точок зору. Як правило, найбільш задовільною серед випробуваних сумішей є суміш $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$.

Додаткові дослідження посвідчили, що у процесі виготовлення зразків стадія рафінування, яка уможливує активацію поверхні металу, яка підлягає обробленню, не забезпечує значного покращення якості карбоксильованого покриття, яке утворюється на подальшій стадії. Отже, цю стадію, як правило, можна оминати без значних утруднень, що забезпечує значні переваги з точки зору економічності та екології.

Додаткові дослідження також посвідчили, що цей винахід можна з успіхом застосовувати до оцинкованих поверхонь. В такому разі слід одночасно видаляти шар оксиду алюмінію Al_2O_3 , звичайно присутній на поверхні покриття, оскільки він знижує реакційну здатність поверхні та інгібує розчинення цинку. Таке видалення можна забезпечити шляхом додання у модифікувальний розчин сполук, які утворюють комплекси з Al^{3+} , наприклад, NaF , етилендіамін-тетраоцтової кислоти (EDTA), нітрилтриоцтової кислоти (NTA), цитратів, оксалатів, деяких амінокислот, суміші щавлевої кислоти із фосфатом алюмінію.

Інший спосіб полягає у підготовці поверхні перед карбоксилуванням шляхом видалення шару Al_2O_3 :

- із застосуванням знежирювання у лужному середовищі (NaOH , поверхнево-активні речовини, комплексоутворювальні сполуки) з метою розчинення Al_2O_3 , з подальшим окисненням у лужному середовищі (NaOH , солі заліза та кобальту, комплексоутворювальні сполуки), яке довершує видалення Al_2O_3 та спричиняє осадження тонкого шару, який містить Fe та Co , який покращує розчинення цинку під час модифікування;

- або із застосуванням кислотного травлення (H_2SO_4) у присутності іонів Ni , при цьому Ni осаджується у металічному стані та прискорює розчинення цинку під час модифікування.

Крім того, було виконано випробування із застосуванням сумішей $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$, склад яких відрізнявся від евтектичного (81-19%). З'ясовано, що суміші складу 77%/23% та 85%/15% вже забезпечують погіршені властивості у порівнянні з евтектикою 81%/19%, зокрема, стосовно до поляризаційного опору. В той самий час ці властивості є кращими, ніж досягнуті із застосуванням розчинів, які містили тільки HC_{12} або тільки HC_{16} .

Загалом, можна вважати, що відхилення складу (у молярних відсотках) від евтектичного $x\%-y\%$ для бінарних евтектик не повинне перевищувати $x\pm 5\%-y\pm 5\%$, а у варіантах, яким віддається перевага - $x\pm 3\%-y\pm 3\%$, а для потрійних евтектик - $x\pm 3\%-y\pm 3\%-z\pm 3\%$.

Крім того, існує потреба у процесі, в якому застосування жирних кислот не вимагає присутності органічного розчинника у карбоксилуальному середовищі. У зв'язку із цим з'ясовано, зокрема, для евтектики $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ 81%/19%, що можливо одержати позитивні результати у відсутності органічного розчинника за умови додання у карбокси-

лувальний розчин поверхнево-активної речовини та/або диспергатора.

В такому разі можна передбачити стадію промивання для видалення поверхнево-активної речовини, яка є гідрофільною, з метою відновлення гідрофобного характеру шару карбоксилата цинку та уникнення таким чином корозії листа.

Як поверхнево-активні речовини застосовуються різноманітні сполуки, як правило, вибрані з групи неіоногенних поверхнево-активних речовин, зокрема:

- алкілполіглікозиди, (APG), наприклад, Agrimul PG 215 CS VP та Glucorop 225 DK/HH фірми COGNIS; ці поверхнево-активні речовини виготовлені на основі цукрів, є нетоксичними та мають надзвичайно високу стійкість до лужних сполук та солей;

- етоксильовані жирні спирти, наприклад, Brij 58 фірми ACROS;

- етоксильовані насичені або ненасичені жирні кислоти;

- етоксильовані олії;

- етоксильовані нонілфеноли;

- етоксильовані складні ефіри сорбіту.

Як диспергувальні реагенти можна застосовувати, зокрема, високомолекулярні поліолі, солі карбонових кислот, наприклад, співполімерів поліакрилової (поліметакрилової) кислоти, похідні поліамідів, наприклад, поліамідні воски.

У таких випадках оптимальна концентрація пероксиду водню лежить у межах від 2г/л до 8г/л.

При застосуванні індивідуальних жирних кислот карбоксилування у відсутності органічного розчинника за допомогою звичайної водної емульсії не забезпечує одержання покриттів, оптимальних із точки зору корозійного захисту, оскільки густина карбоксильованого шару є порівняно низькою. У цьому зв'язку було з'ясовано можливість одержання більш задовільних результатів при застосуванні евтектик жирних кислот у таких умовах.

Для цієї мети були виготовлені карбоксилуальні емульсії, які містили воду, вищезгадану поверхнево-активну речовину APG 215 та евтектику $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ складу 81%/19%.

Встановлено, що при 45°C можна одержати емульсію, стійку на протязі щонайменше 1год, яка містить до щонайменше 6% APG 215 та до 4% евтектики. Вміст поверхнево-активної речовини та евтектики вказано у масових відсотках.

Описані нижче експерименти виконувалися із застосуванням емульсій, які містили 3% евтектики та від 0,1% до 3% APG 215 у присутності 5г/л або 10г/л пероксиду водню.

Випробувані емульсії мали такий склад:

- A: вода - $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ 3% - APG 215 0,1% - H_2O_2 5г/л;

- B: вода - $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ 3% - APG 215 1% - H_2O_2 5г/л;

- C: вода - $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ 3% - APG 215 3% - H_2O_2 5г/л;

- D: вода - $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ 3% - APG 215 3% - H_2O_2 10г/л.

З'ясовано, що емульсія A з низькою концентрацією APG 215 забезпечує більш швидке вивіль-

нення жирних кислот. Густина шару $1,2\text{г/м}^2$ досягається за 5с, в той час як для досягнення густини шару, порівнянної з випадками застосування інших емульсій, необхідно 10с. При значеннях вмісту APG 215 1-3% не спостерігається сильно виражений вплив концентрації поверхнево-активної речовини. Концентрація оксинювача не спричиняє виразного впливу в межах дослідженого діапазону.

Розмір кристалів, очевидно, не пов'язаний зі складом емульсії. Продукт карбоксилювання в цьому разі також не є виразно кристалічним, і його склад близький до $\text{ZnC}_{12}\text{C}_{16}$.

Були виконані вимірювання поляризаційного опору та потенціалу корозії у таких самих умовах, як вказано вище, і одержані дані зіставлялися з даними для електролітичного цинкового покриття EG. Ці результати показано відповідно на Фіг.6 та Фіг.7.

З цих даних випливає, що всі покриття забезпечують поляризаційний опір, який перевищує відповідну характеристику для електролітичного цинкового покриття тільки на протязі перших кількох хвилин, після чого стабілізується при значеннях, однакових або дещо вищих за показники для електролітичного цинкового покриття. Емульсії з меншим вмістом поверхнево-активної речовини забезпечують кращі результати. Щодо потенціалу корозії, то різні покриття мають порівнянні характеристики та забезпечують більш сприятливий потенціал корозії, ніж електролітичне цинкове покриття.

При випробуваннях атмосферної корозії кращі результати показують емульсії С та D з найвищим вмістом поверхнево-активної речовини, для яких ступінь корозії по збіганні 20 циклів становить відповідно 10% та 20% поверхні зразків. Результати трибологічних випробувань також є позитивними.

Було виготовлено також суміш $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ з молярними частками відповідно 77% та 23% (тобто з певним відхиленням від евтектики 81-19%, але в межах обсягу винаходу) у середовищі вода/розчинник (MMB).

Цій суміші надавали форму сплавленої евтектики, як вказано вище, та виготовляли два карбоксилювальні розчини із застосуванням цієї евтектичної суміші:

- розчин 1: 50% води + 50% розчинника (об'ємних), до якого додавали 4% (мас.) евтектики + 0,095г/л фосфату алюмінію + 0,105г/л щавлевої кислоти + 5г/л H_2O_2 ;

- розчин 2: 50% води + 50% розчинника (об'ємних), до якого додавали 4% (мас.) евтектики + 0,1г/л оксалату алюмінію + 5г/л H_2O_2 .

Розчинення виконували при 45°C .

Потім ці розчини застосовували для карбоксилювання листів, оцинкованих способом гарячого цинкування, причому товщина шару цинку становила 8мкм, а вміст Al 0,2-0,4% (мас.); цинкування виконувалося у цинковій ванні при 450°C . Результати трибологічних випробувань, виконаних після оброблення, показано на Фіг.8 разом з аналогічними характеристиками для зразка порівняння - некарбоксилюваного оцинкованого листа.

Зразок порівняння має коефіцієнт тертя в межах від 0,13 до 0,17 залежно від тиску контакту.

Значення коефіцієнта тертя для карбоксилюваних листів за цим винаходом можуть знижуватися до 0,05 і завжди є значно нижчими від показників для зразка порівняння при однаковому тиску контакту. Видно також, що заміна суміші фосфату алюмінію зі щавлевою кислотою (розчин 1) на оксалат алюмінію (розчин 2) не впливає помітно на трибологічні властивості. Той факт, що склад суміші дещо відхиляється від евтектики (в межах $\pm 5\%$ для кожного компонента), також не погіршує якості результатів.

Підтверджено також, що застосування суміші $\text{HC}_{12}/\text{HC}_{16}$ у такому самому співвідношенні, але без попереднього перетворення у форму евтектики, дає результати, порівнянні з вищезгаданими. Для цієї мети були випробувані розчини 3 та 4, ідентичні за складом відповідно розчинам 1 та 2.

Як видно з Фіг.8, результати трибологічних випробувань, одержані із застосуванням розчинів 3 та 4, не мають значущих відмінностей від результатів для розчинів 1 та 2, які відповідають справжнім евтектикам.

Виявлено також, що всі розчини 1-4 забезпечують одержання однорідних осадів із високою криючою здатністю. Густина сформованого шару у всіх випадках досягає $1,2\text{г/м}^2$ через 3-7с.

Для всіх цих покриттів корозія після збігання 18 циклів витримування у вищезгаданих умовах не спостерігається.

Як висновок, характеристики карбоксилатних покриттів, одержаних із застосуванням евтектик або сумішей евтектичного складу у водно-органічному середовищі, як правило, перевищують характеристики аналогічних покриттів, одержаних із застосуванням емульсій у водному середовищі з доданням поверхнево-активної речовини. Однак у випадках, коли характеристики покриттів, одержаних без застосування органічного розчинника, можна вважати задовільними, наприклад, якщо продукція з покриттям не розрахована на тривале перебування у корозійній атмосфері, доцільно використовувати саме таку технологію, оскільки в цьому разі токсикологічна небезпека для персоналу та довкілля знижується. Крім того, застосування такого способу не вимагає контролю та обробки стоків або дозволяє знизити вимоги до цих процесів.

В описаних вище експериментах окиснювальні умови досягалися за допомогою пероксиду водню. Однак, як відомо, такі умови можна забезпечити застосуванням інших окиснювачів або ж пропусканням через карбоксилювальну ванну електричного струму густиною, наприклад, від 10мА/см^2 до 25мА/см^2 .

Обсяг винаходу не обмежується описаними прикладами. Зокрема, придатними для використання є евтектики інших пар нормальних насичених жирних кислот $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ за умови, що кожна з таких кислот має парну або непарну кількість атомів вуглецю. Можна використовувати також евтектики потрібних сумішей таких жирних кислот.

Однак варіантом здійснення винаходу, якому віддається перевага, є застосування жирних кислот із парними кількостями атомів вуглецю. Ці кислоти з парними кількостями атомів вуглецю мають

рослинне походження і, як правило, одержуються з сільськогосподарської продукції, тобто з відновлюваних джерел сировини. Кислоти з непарними кількостями атомів вуглецю не існують у природі, і їх слід синтезувати. Крім того, для виготовлення евтектик жирних кислот із непарними кількостями атомів вуглецю необхідні хімічні процеси.

Модифікувальні ванни можуть факультативно включати:

- регулятори рН або буферні сполуки для регулювання умов утворення модифікованого шару на поверхні;

- домішки, які сприяють виконанню оброблення та розподілу оброблювального розчину по оброблюваній поверхні, наприклад, поверхнево-активні сполуки (звичайно, мається на увазі, що присутність поверхнево-активної речовини є необ-

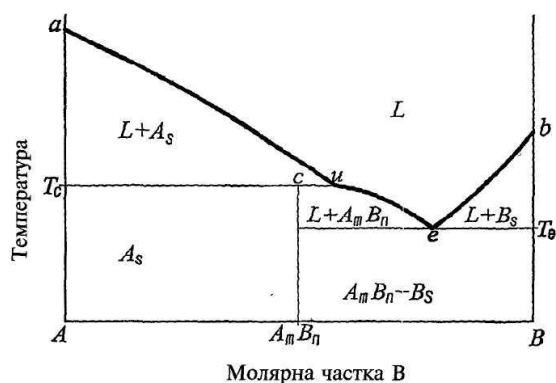
хідністю, якщо оброблювальний розчин є водним розчином);

- домішки, які забезпечують подовження терміну придатності ванни, наприклад, хелатоутворювальні сполуки для уповільнення осадження інших сполук, крім бажаних компонентів модифікованого шару, або бактерицидних сполук;

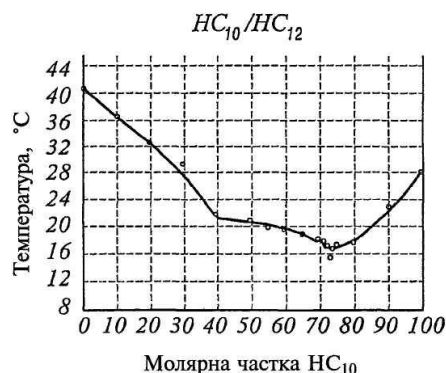
- прискорювачі оброблення; та

- домішки, що які сприяють диспергуванню жирних кислот у водних середовищах.

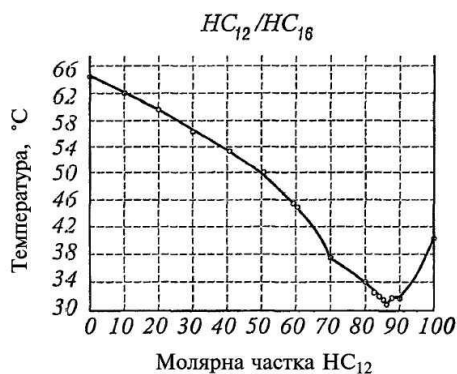
Способи оброблення за цим винаходом можуть бути застосовані, крім оцинкованих сталей, до інших металевих поверхонь. Вони можуть бути використані для оброблення поверхонь будь-яких металів, які піддаються карбоксилуванню, а саме цинку, заліза, алюмінію, міді, свинцю та їх сплавів, алюмінізованих та міднених сталей.



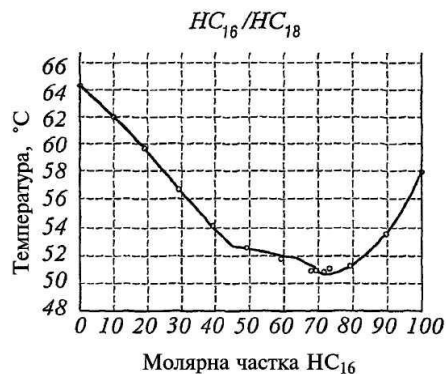
ФІГ. 1



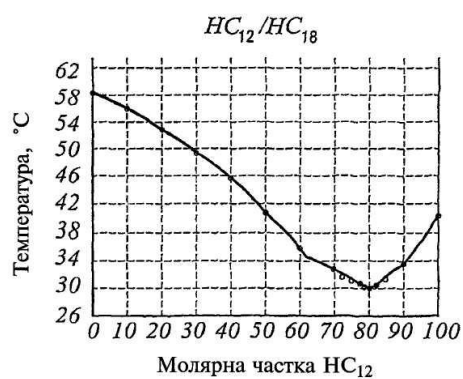
ФІГ. 2а



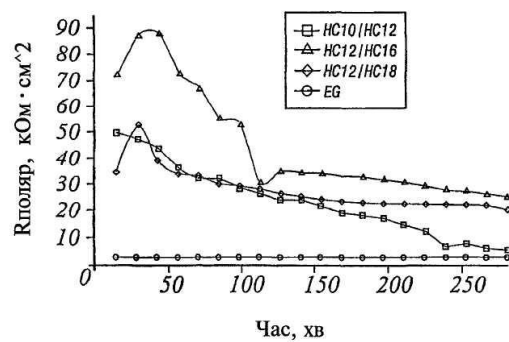
ФІГ. 2б



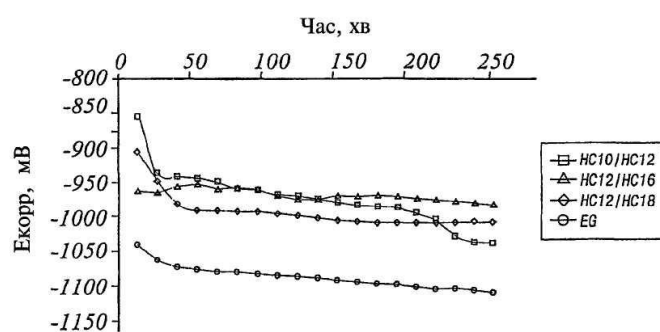
ФІГ. 2с



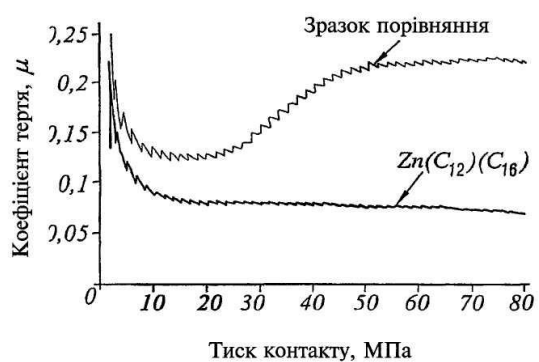
ФІГ. 2d



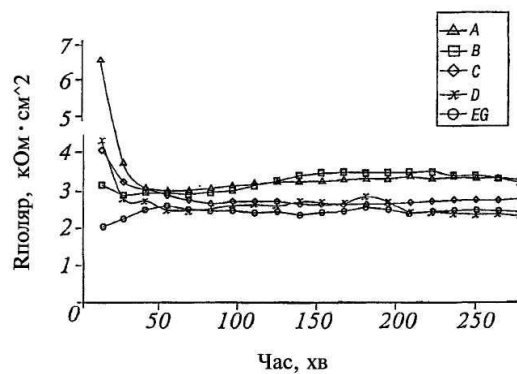
ФІГ. 3



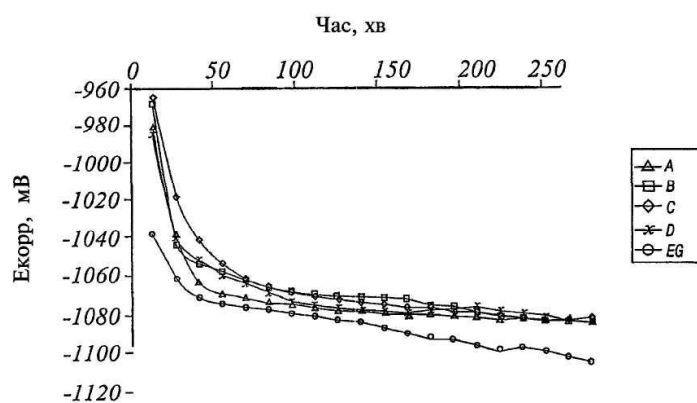
ФІГ. 4



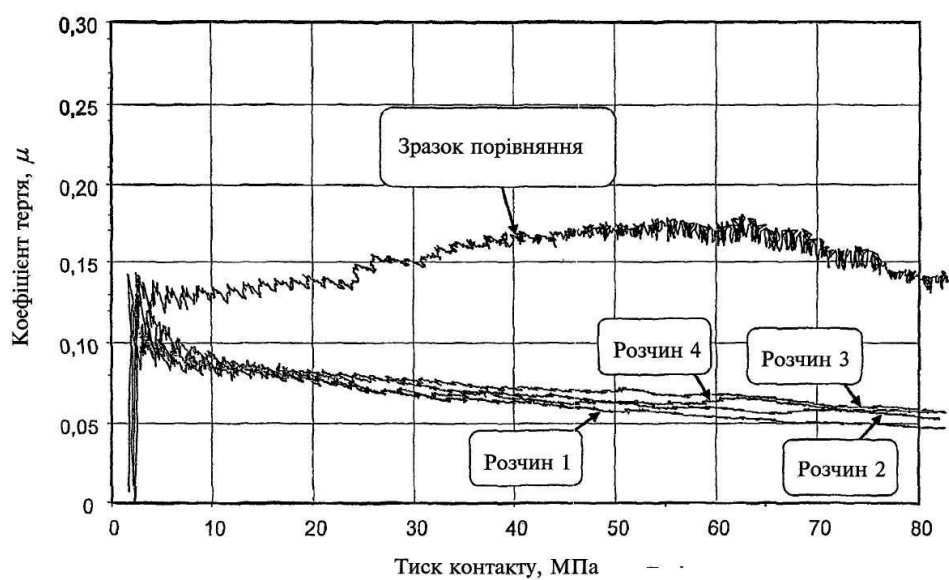
ФІГ. 5



ФІГ. 6



ФІГ. 7



ФІГ. 8