

# Powłoki elektroforetyczne – wykorzystanie zjawisk zachodzących w wodzie pod wpływem pola elektrycznego

Thomas BROCK\* – Niederrhein University of Applied Sciences, Krefeld, Niemcy

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 7, 383–388

## Wstęp

Gdy w procesie zanurzeniowym wykorzystuje się prąd elektryczny do koagulacji substancji błonotwórczej, i przez to do osadzenia powłoki na podłożu, nazywa się to malowaniem przez elektroosadzanie (ang. *electrodeposition coating*). We współczesnej terminologii odmiany malowania przez elektroosadzanie różni się nie tyle na podstawie zamierzonego celu, czy chemii tworzenia powłoki, co na podstawie kierunku przepływu prądu stałego.

W przypadku malowania przez elektroosadzanie anodowe, które jest technologią starszą (stosowaną od lat 60. XX w.), malowany detal stanowi w procesie anodę (biegun dodatni). W przypadku wytwarzania powłok wysokiej jakości, np. na liniach montażowych samochodów lub jednowarstwowych powłok nawierzchniowych (dwóch głównych obszarów zastosowania malowania przez elektroosadzanie), wspomniana technologia została w dużej mierze zastąpiona nowszą (od ok. 1975 r.) – elektroosadzaniem katodowym – mającą następujące zalety:

- doskonałe zabezpieczenie antykorozyjne
- równomierna grubość powłoki
- lepsze krycie (działanie wgłębne, wypełnianie pustek, pomimo występowania zjawiska „klatki Faradaya”)
- dobre krycie na krawędziach (naróżnikach).

Przy elektroosadzaniu katodowym malowany detal stanowi katodę (biegun ujemny).

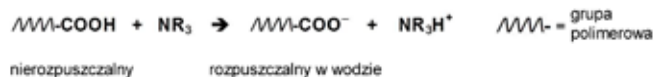
Detale zwykle poddaje się wstępnie fosforanowaniu alkalicznemu, nazywanemu również fosforanowaniem żelazowym (zazwyczaj przed elektroosadzaniem anodowym) albo fosforanowaniu cynkowemu (cechującemu się lepszą wydajnością, zazwyczaj przed elektroosadzaniem katodowym).

## Zasady elektrochemii

To, jakie substancje błonotwórcze stosuje się przy elektroosadzaniu zależy od przyszłego zastosowania wyrobu. Przy elektroosadzaniu anodowym stosuje się poliakrylany, poliestry, żywice epoksydowe, a także oleje maleinowe i polibutadieny, natomiast przy elektroosadzaniu katodowym – addukty epoksydowo-aminowe i poliakrylany. Charakter modyfikacji substancji błonotwórczej, umożliwiającej rozpuszczanie w wodzie i proces odwrotny – osadzanie – ma podstawowe znaczenie dla procesów zachodzących podczas elektroosadzania.

## Kolejność reakcji podczas elektroosadzania anodowego

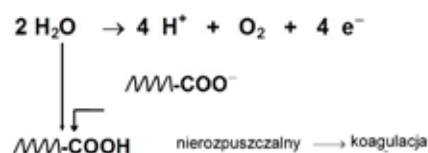
Jeśli substancja błonotwórcza zawiera grupy karboksylowe (kwasowe), to można ją uczynić rozpuszczalną w wodzie poprzez zobojętnienie aminami (różnego typu albo amoniakiem, w zależności od zamierzonego zastosowania) (Rys. 1).



Rys. 1. Rozpuszczanie substancji błonotwórczej przy wytwarzaniu powłok poprzez elektroosadzanie anodowe

Tego typu cząstki substancji błonotwórczej lub farby (związane z wypełniaczami itp.) określane są tu dalej jako jony polimerowe, jako że stanowią one cząstki naładowane z podstawnikami polimerowymi.

Ujemnie naładowane cząstki farby (koloidalne) są zatem zdolne do migracji – albo do dyfuzji i migracji (patrz Rys. 6) – do anody (bieguna dodatniego), tj. do realizacji procesu elektroosadzania anodowego. Nie ulegają one natychmiast rozładowaniu na anodzie, ale są najpierw zobojętniane (reakcja osadzania, Rys. 2) przez jony  $\text{H}^+$  powstające w wyniku elektrolizy wody (spadek pH o ok. 2!).

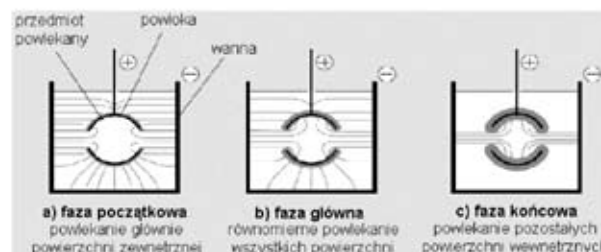


Rys. 2. Reakcja osadzania będąca wynikiem elektrolizy wody

Koagulat, który nie ma jeszcze postaci ciągłej powłoki, obdarzony jest jeszcze szczytkowym ładunkiem ujemnym, i w związku z tym nadal osadza się na anodzie, i grubość jego warstwy nieznacznie rośnie (następuje odwodnienie wskutek elektroosmozy).

## Ciąg dalszy procesu osadzania

Skoagulowana warstewka ma określony opór elektryczny, który – w miarę postępu procesu – powoduje przesunięcie linii pola elektrycznego (zmianę rozkładu sił pola elektrycznego), nawet w przestrzeniach pustych i klatkach Faradaya (osadzanie z drugiej strony, w porach, zagłębieniach), zapewniając całkowite i jednorodne pokrycie nawet bardzo skomplikowanych detali (Rys. 3: a do c; osadzanie progresywne).



Rys. 3. Siła krycia rośnie wraz z rosnącą grubością warstwy

Dalszą konsekwencją wzrastającego oporu tworzącej się powłoki jest szybki spadek gęstości prądu (a przez to także natężenia prądu) w stosunku do wysokich początkowych wartości (do 2000 lub 3000 A). Ostateczną grubość powłoki zwykle uzyskuje się po 1 lub 2, co najwyżej 3 minutach.

Autor do korespondencji:  
Prof. dr Thomas BROCK, e-mail: Brock-Huerth@t-online.de

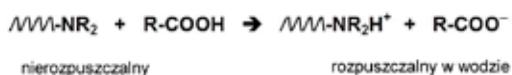
Na jakość powłoki wpływa również – obok czasu osadzania i ustalonych parametrów, takich jak pH, przewodnictwo, zawartość substancji lotnych lub rozpuszczalnika – przyłożone napięcie stałe (zwykle w przedziale od 100 do 500 V) oraz temperatura kąpeli. Wszystkie wielkości muszą być zatem ciągle kontrolowane i utrzymywane na stałym poziomie, aby nie dopuścić do powstania wad powierzchniowych. W przeciwnym razie powłoka miałaby gąbczaste jamy, pory, wykazywałaby efekty krawędzi, niedostateczną ochronę antykorozyjną itp.

Po wyjęciu detalu z kąpeli zanurzeniowej i splukaniu materiału nieskoagulowanego (w wielostopniowym procesie płukania) powłokę ostatecznie suszy się w piecu i sieciuje (w temp. od 150 do 190°C) dla uzyskania ostatecznych właściwości.

Obserwuje się dążenie do stosowania materiałów utwardzanych w niższych temperaturach.

### Kolejność reakcji podczas elektroosadzania katodowego

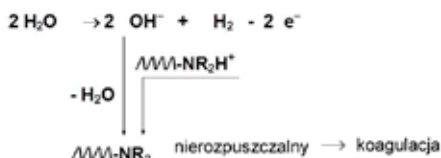
Substancje błonotwórcze stosowane w procesie elektroosadzania anodowego zawierają grupy zasadowe (aminowe), które po zobojętnieniu kwasami tworzą sole o odpowiedniej rozpuszczalności w wodzie (Rys. 4).



Rys. 4. Rozpuszczanie substancji błonotwórczej przy wytwarzaniu powłok poprzez elektroosadzanie katodowe

Podstawowe kwasy stosowane w tym celu, to mrówkowy i octowy, rzadziej propionowy lub mlekowy.

Gdy naładowane cząstki farby przemieszczają się do katody (bieguna ujemnego), są tam zobojętniane (jest to naturalnie proces odwrotny do elektroosadzania anodowego). Jony OH<sup>-</sup> powstające na katodzie w wyniku elektrolizy wody usuwają H<sup>+</sup> grupy amonowej (deprotonacja); pH w pobliżu katody wzrasta gwałtownie. Zachodzącą reakcję osadzania przedstawiono na Rysunku 5.



Rys. 5. Reakcja osadzania podczas elektroosadzania katodowego

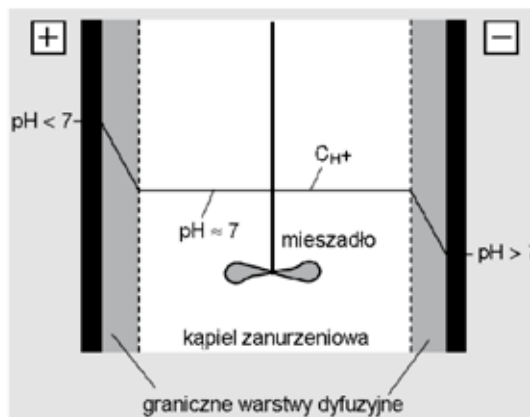
Kolejne etapy prowadzące do powstania ostatecznej powłoki odpowiadają w zasadzie etapom opisanym w części dotyczącej elektroosadzania anodowego.

### Obsługa kąpeli do elektroosadzania

Aby zapobiec wypadaniu pigmentów i wypełniaczy z ciepłej kąpeli do elektroosadzania, kąpiel ta musi być nieustannie mieszana lub wstrząsana, nawet gdy osadzanie nie jest prowadzone. Oznacza to, m.in. innymi, że, ściśle mówiąc, powszechnie używane terminy „elektroforeza”, a także „anaforeza” i „kataforeza”, są tu niewłaściwe, ponieważ nie występuje tu istotna migracja cząstek (co sugeruje końcówka „foreza”) w polu elektrycznym. Tutaj osadzone cząstki to te, które zasadniczo znajdują się blisko powierzchni detalu w wyniku mieszania, tzn. przypadkowo.

Zmiany stężenia jonów H<sup>+</sup> (C<sub>H+</sub>) lub OH<sup>-</sup>, jak również odpowiadających im kwasów i zasad, następują w obszarze ograniczonym do granicznej warstwy dyfuzyjnej przy elektrodzie, której grubość nie przekracza 100 μm. Na Rysunku 6 przedstawiono schematycznie gradienty stężeń w warstwie granicznej. Migracja cząstek naładowanych w dużej środkowej części kąpeli, gdzie wskutek mieszania panują burzliwe warunki przepływu, jest pomijalnie mała w porównaniu do szybkości mieszania (konwekcji).

Jako że jony polimerowe w kąpeli do elektroosadzania katodowego ulegają koagulacji w zakresie pH powyżej ok. 10 lub 11, proces ten zapoczątkowany będzie gdzieś w obrębie warstwy granicznej.



Rys. 6. Graniczne warstwy dyfuzyjne i stężenia H<sup>+</sup> w kąpeli do elektroosadzania podczas przepływu prądu

### Osadzanie powłoki i odwodnienie

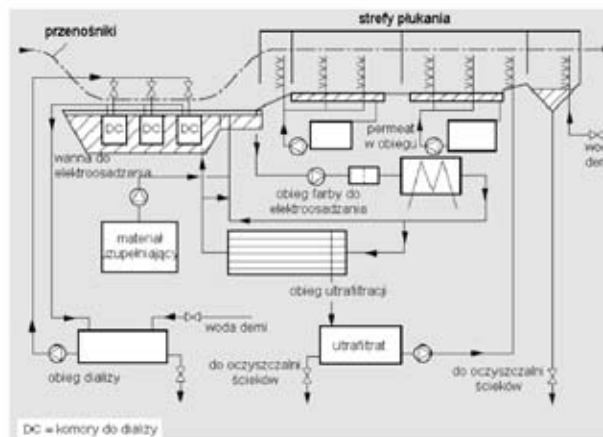
Początkowo nadal luźna warstewka skoagulowanych cząstek farby popychana jest w kierunku elektrody (detalu) przez cząstki farby, które wciąż są naładowane i przez to przemieszczają się. Ten silnie uwodniony koagulat jest ściskany w większym lub mniejszym stopniu przez materiał nasuwający się w wyniku tego samego procesu; warstewka dzięki temu wykazuje niezwykle dobrą stabilność mechaniczną. Wywołane siłami elektrostatycznymi usuwanie jonów (wraz z ich indywidualnymi uwodnionymi otoczkami) z okolic elektrody prowadzi również do odwodnienia i zestalenia warstewki w wyniku elektroosmozy. Powoduje to w krótkim czasie wzrost zawartości części nielotnych w warstewce do ponad 90%, choć w całej kąpeli zawartość ta wynosi tylko ok. 10 do 20%. Powłoka osiąga w ten sposób wytrzymałość pozwalającą na płukanie (patrz dalej) i transport do pieca.

### Instalacja do elektroosadzania i sterowanie kąpielą

Instalacja do elektroosadzania składa się zasadniczo z następujących elementów:

- wanna do zanurzania z elektrodami
- obiegi zapewniające stabilność i jakość kąpeli
- wprowadzanie i uzupełnianie farby
- układ płuczący/czyszczący
- układ transportowy
- zasilanie energią.

Na Rysunku 7 przedstawiono schematycznie wymienione elementy podstawowej instalacji do elektroosadzania. Ich podstawowe cechy omówiono dalej.



Rys. 7. Podstawowe elementy instalacji do elektroosadzania

**Wanna** do zanurzania musi być dostosowana do wielkości i kształtu detali i do innych warunków; na ogół zabezpieczona jest powłoką izolującą. Aby zapobiec sedymentacji, konieczne jest ciągłe mieszanie w obiegu zewnętrznym z pompami cyrkulacyjnymi i dyszami wtryskowymi w dnie wanny. Podczas tego procesu zawartość kąpeli jest poddawana również filtracji w celu usunięcia zanieczyszczeń.

**Temperatura** kąpeli (ok. 28–35°C przy elektroosadzaniu katodowym) musi być utrzymywana w ściśle określonym zakresie, by zapewnić odpowiednią jakość powłoki. Obieg chłodzący zapobiega wzrostowi temperatury wskutek przepływu prądu elektrycznego przez detale albo wskutek ogrzania detali w procesie ich przygotowania do elektroosadzania.

Podstawowym celem **ultrafiltracji** jest zapewnienie dostatecznej ilości ultrafiltratu dla zapobieżenia przywierania klejącego się nieskoagulowanego materiału na etapie płukania. Farba jest w tym celu przepompowywana przez moduły filtrujące, w których oddzielane są na membranach woda i inne substancje niskocząsteczkowe. Ultrafiltrację można również wykorzystać do usuwania zanieczyszczeń niskocząsteczkowych gromadzących się w kąpeli. Całość lub część filtratu musi być następnie odrzucona. Koncentrat i (po użyciu) nieodrzucony filtrat są zwracane do kąpeli.

Dodatkowy **obieg do dializy** potrzebny jest do usuwania kwasu (podczas elektroosadzania katodowego) gromadzącego się przy anodzie. Kwas nie osadza się z farbą i powoduje spadek pH w wannie. W tym „obiegu anolitu” anody umieszczone są w komorach do dializy, oddzielonych od kąpeli membranami, i w których anolit (cyrkulująca ciecz) usuwa kwas tam nagromadzony.

**Stabilność układu koloidalnego kąpeli** zależy silnie od jakości i czystości użytej wody. Obecność jonów, zwłaszcza wielowartościowych, takich jak  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  (pochodzących z wody lub ze zwykle przeprowadzanego wcześniej procesu fosforanowania) pogarsza osadzanie farby i powoduje destabilizację systemu oraz koagulację. W związku z tym mycie detali przed zanurzeniem w kąpeli odbywa się w wodzie całkowicie zdemineralizowanej.

### Układy zasilania

Układy podawania i uzupełniania farby zapewniają ciągłe utrzymanie poziomu kąpeli i gotowości do użycia, i to, że ubytek farby nakładanej na detal (zwłaszcza stałej, skoagulowanej substancji) jest zastępowany.

W celu uzupełnienia w kąpeli substancji stałych, które zostały zużyte, różne ilości skoncentrowanej substancji błonotwórczej, pigmentu lub farby, jeśli trzeba razem z czynnikiem zobojętniającym – w zależności od zastosowania i od technologii – podawane są oddzielnie rurami i odmierzane w układzie obiegowym albo w oddzielnym układzie po dokładnym wymieszanii.

### Obszary zastosowania

Główne obszary zastosowania malowania metodą elektroosadzania, to:

- przemysł samochodowy (samochody osobowe i dostawcze), włącznie z produkcją akcesoriów i części zamiennych (prawie wyłącznie stosuje się elektroosadzanie katodowe); na Rysunku 8 pokazano wstępne zanurzenie w kąpeli do elektroosadzania
- maszyny rolnicze
- meble metalowe, wyposażenie mieszkań, sprzęt ogrodniczy, sprzęt rekreacyjny
- wyposażenie budynków, takie jak kaloryfery i profile, elementy i obudowy dla przemysłu elektronicznego.



**Rys. 8. Zanurzanie karoserii w kąpeli (BASF Coatings). Z brzegu: Przeciwelektrody (anody) zamontowane w komorach do dializy**

### Literatura

1. Brock Th., Groteklaes M., Mischke P.: *European Coatings Handbook*. 2<sup>nd</sup> ed., Vincentz Network, Hannover 2010.
2. Goldschmidt A. Streitberger, H.-J.: *Basics of Coating Technology*. Vincentz Network, Hannover 2007.
3. Kittel H.: *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*. 2. Aufl., Bd. 9, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 2004.
4. Streitberger H.-J., Dössel K.-F.: *Automotive Paints and Coatings*. 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim 2008.

\*Prof. dr Thomas BROCK (ur. 1950) studiował chemię na uniwersytetach w Münster i w Kolonii. Przez trzy lata zajmował się opracowywaniem i produkcją farb drukarskich, następnie przez dziesięć lat prowadził prace badawczo-rozwojowe w firmie Herberts, producencie farb (obecnie: Axalta CS), w dziedzinie farb wodorozcieńczalnych, dyspergowania pigmentów i optymalizacji produkcji farb.

Od marca 1995 r. jest profesorem technologii farb i lakierów w Uniwersytecie Nauk Stosowanych Niederrhein w Krefeld. Główne obszary jego działalności, to: techniki pomiarowe i badawcze, reologia, produkcja farb i lakierów, technologie lakiernicze.

Inna działalność. Oprócz prowadzenia przez 25 lat działalności dydaktycznej uzyskał 15 patentów i miał 50 wystąpień na kongresach i publikacji w czasopiśmie; organizował szkolnictwo zawodowe. W latach 2006-2011 przewodniczący sekcji „chemii farb” w Niemieckim Towarzystwie Chemicznym (GDCh); od 2010 r. członek zarządu FATIPEC (Federacji Stowarzyszeń Inżynierów i Techników Przemysłu Farb i Lakierów Krajów Europejskich) oraz członek komitetu wykonawczego, przewodniczący Europejskiego Komitetu Naukowego FATIPEC.

Jest autorem lub współautorem: *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 4 wydania, ostatnie: 2012, Vincentz Network, przetłumaczone na ang. (*European Coatings Handbook*, 2. wyd.), francuski i rosyjski.

Römpf-Lexikon *Chemie* (książka i on-line), Kittel, *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*. Od 2003 r. współpracuje z Politechniką Amirkabir w Teheranie w Iranie.

e-mail: Brock-Huerth@t-online.de