



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 637

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 23 F 11/06

(21) PV 8903-88.V

(22) Přihlášeno 28 12 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 05 02 91

(75) Autor vynálezu

NĚMCOVÁ JITKA ing. CSc.,
KOS JIŘÍ ing.,
STRNADOVÁ VERA, PRAHA,
PRACHAŘ JOSEF, RAKOVNÍK

(54)

Inhibitor koroze s dispergačním účinkem
pro hliník a jeho slitiny

(57) Řeší se složení inhibitoru koroze pro hliník a jeho slitiny na bázi esterů kyselin křemičité. Inhibitor obsahuje od 80 do 99 % hmotnostních esterů $C_2 - C_{16}$ kyseliny křemičité, například tetraethyl esteru kyseliny křemičité, a od 1 do 20 % hmotnostních sodné a/nebo amonné soli polymeru popřípadě kopolymeru kyseliny akrylové, například sodné soli kyseliny polyakrylové případně sodné soli kopolymeru kyseliny akrylové s vinylacetátem. Inhibitor je určen pro alkalické kapaliny, používané k předběžné úpravě hliníkových výrobků případně jako teplosměnné médium pro solární kolektory s hliníkovým potrubím.

Vynález se týká inhibitoru koroze s dispergačním účinkem pro hliník a jeho slitiny. Je určen pro vodné roztoky s alkalickou reakcí, například roztoky hydroxidu sodného nebo vápenatého, popřípadě organických sloučenin, které se užívají zejména k předběžné úpravě kovových povrchů.

Na povrchu hliníku a jeho slitin se za atmosférických podmínek vytváří přirozený ochranný film oxidů, někdy hydratovaných, které zaručují pasivitu a vysokou korozní odolnost těchto materiálů především v neutrálním prostředí. V alkalickém prostředí o pH větším než 9 se tato ochranná vrstvička porušuje v důsledku rozpouštění za vzniku hlinitanů. Povrch hliníku se tak aktivuje a dochází k rovnoměrné korozi, která se mění v závislosti na heterogenitě povrchu a přítomnosti legujících prvků. Zatímco měď korozi hliníkových slitin ve vodných roztocích s alkalickou reakcí urychluje, hořčík naopak korozní odolnost ve slabě alkalickém roztoku u těchto materiálů zvyšuje. Výskyt štěrbin na výrobcích může mít za následek navíc průběh nerovnoměrné bodové až důlkové koroze, protože znehodnocení hliníkových materiálů v alkalickém prostředí probíhá i za nepřítomnosti kyslíku.

Proto se při předběžné úpravě výrobků z hliníku a jeho slitin nemohou používat alkalické odmašťovací prostředky a jsou nahrazovány směsí tenzidů, které jsou však buď pěnění, nebo ekologicky nevhodné z hlediska jejich likvidace v odpadních vodách.

Další oblastí, kde dochází ke koroznímu znehodnocení výrobků z hliníku a jeho slitin, jsou teplosměnné systémy z tohoto materiálu, kde je jako teplosměnné médium použita kapalina na bázi vodných roztoků alkanolaminů. V trubkových systémech solárních kolektorů, vyrobených ze slitiny hliníku, dochází během provozu jak k rovnoměrné korozi, tak i k lokální korozi ve štěrbinách spojů.

Korozi hliníku a jeho slitin v prostředí vodných roztoků s alkalickou reakcí lze čelit použitím inhibitorů koroze. Z anorganických sloučenin je k tomuto účelu známé použití metakřemičitanu sodného, síranu hlinitého, dusičnanu sodného a manganistanu draselného, z organických sloučenin jsou to hlavně alifatické monokarboxilové kyseliny s počtem C vyšším než 8, dodecyljantarát sodný, dvojmocné fenoly nebo organická barviva. Nevýhodou účinných anorganických sloučenin je jejich nepatrná rozpustnost v prostředí organických sloučenin o pH větším než 9, naopak inhibičně korozní účinnost známých organických sloučenin nedosahuje účinnosti metakřemičitanu sodného.

Současný stav techniky v této oblasti zdokonaluje inhibitor koroze s dispergačním účinkem pro hliník a jeho slitiny na bázi esterů kyseliny křemičité podle vynálezu, jehož podstatu spočívá v tom, že inhibitor obsahuje od 80 do 99 % hmot. esterů C_2 až C_{16} kyseliny křemičité, například tetraetylesteru kyseliny křemičité, a od 1 do 20 % hmot. sodné a/nebo amonné soli polymeru, popřípadě kopolymeru kyseliny akrylové, například sodné soli kyseliny akrylové, popřípadě sodné soli kopolymeru kyseliny akrylové s vinylacetátem.

Inhibitor koroze podle vynálezu se rozpouští za míchání při normální teplotě ve vodném roztoku s alkalickou reakcí a pro konkrétní případ aplikace se může dále ředit vodou. Je ekologicky nezávadný, lze jej používat jak pro předběžnou úpravu výrobků z hliníku a jeho slitin, tak i do teplosměnných kapalin solárních kolektorů. Navíc byla prokázána jeho korozně inhibiční účinnost i vůči mědi a jejím slitinám.

Vynález a jeho účinky jsou dále podrobněji vysvětleny na příkladech jeho možného konkrétního provedení.

Příklad 1

V 1 kg odmašťovacího prostředku na bázi alkanolaminů a tenzidů bylo rozpouštěno za normální teploty a za míchání 0,1 g sodné soli akrylátového kopolymeru Sokrat 54 ve formě 25% vodného roztoku a 10 g tetraetylesteru kyseliny křemičité. Takto upravený odmašťovací prostředek byl potom zředěn vodovodní vodou na 3% roztok. V roztoku o pH 10,08 byly provedeny laboratorní korozní zkoušky s Al 99,5 a AlCu4MgMn při 20 °C za statických podmínek.

Pro srovnání byly korozní zkoušky provedeny i s roztokem bez inhibitoru koroze podle vynálezu. Hmotnostní úbytky kovových vzorků a vzhledové hodnocení jejich povrchu prokázalo 98% inhibiční účinnost přísad. Zatímco v roztoku bez inhibitoru byla rychlost koroze Al 99,5 = $108 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$, klesla tato hodnota v roztoku s inhibitorem na $2,1 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$. Na vzorcích z prostředí bez inhibitoru došlo ke ztmavnutí povrchu a ke ztrátě lesku, zatímco na vzorcích z inhibovaného roztoku nedošlo ke změně lesku ani barvy.

Příklad 2

V 1 kg teplosměnné kapaliny na bázi 50% vodného roztoku di- a trietanolaminů bylo rozpuštěno za normální teploty a míchání 2 g sodnoamonné soli akrylátového kopolymeru ve formě 25% vodného roztoku a 8 g dietylésteru kyseliny křemičité. Roztok teplosměnné kapaliny byl použit bez dalšího ředění. Agresivita tohoto roztoku bez a s inhibitorem koroze podle vynálezu byla ověřována při teplotě 90°C za míchání, a to při expozici jak volné plochy vzorků Al 99,5, tak ve štěrbině 0,2 mm vzorku Al 99,5 a AlMg3. Hodnocení inhibitoru bylo provedeno gravimetricky, a to z úbytků kovových vzorků a z množství úsad na pomocných vzorcích po provedené korozní zkoušce. Bylo zjištěno, že z prostředí bez inhibitoru koroze se pohybovala rychlost koroze Al vzorků v ploše v rozmezí 300 až $1\,500 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$, ve štěrbině se na Al 99,5 vzorku vyskytovala bodová koroze v rozsahu 20 % a množství úsad se v průměru pohybovalo kolem $2,48 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} / 1 \text{ den}$. V prostředí s inhibitorem koroze klesla rychlost koroze Al 99,5 a AlMg3 v ploše na 10 až $15 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{r}^{-1}$ a ve štěrbině nebyl výskyt bodové koroze zjištěn. Množství úsad kleslo o 85 %.

Příklad 3

Při povrchové úpravě hliníkových odlitků omíláním ve vibračním omílacím stroji byla pro skrácení vězky použita kapalná tenzidová směs o pH = 8,9. Před aplikací bylo její složení upraveno přidávkou $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ inhibitoru koroze podle vynálezu, který obsahoval $9 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ tetrabutylesteru kyseliny křemičité a $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ sodné soli kyseliny polyakrylové. Takto upravený koncentrát tenzidové směsi byl dávkován do skrácovací vody v množství $2 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$ při celkovém průtoku vody omílacím strojem 50 l. hod. $^{-1}$.

Povrch hliníkových odlitků, ze slitiny Al-Si, který při používání neupravené tenzidové směsi byl velmi náchylný ke korozi, projevující se vznikem tmavých skvrn a ztrátou lesku, si zachoval po celou dobu procesu - 1 hodinu - čistý kovový vzhled a omíláním se podařilo dosáhnout vysokého lesku. Navíc bylo zjištěno, že použitím upravené přísady pro skrácení došlo k intenzifikaci procesu omílání a požadovaného stupně opracování bylo dosaženo v čase 30 x kratším, než při použití neupravené omílací kapaliny nebo jiných přísad, například alkalických prostředků na bázi difosforečnanů, které se pro tyto účely používají. Tento účinek je s největší pravděpodobností způsoben vyšší dispergační schopností upraveného tenzidového prostředku. Při omílání se projevuje lepší schopnost skrácovací kapaliny udržovat v suspenzi ohrus vznikající mechanickým opracováním povrchu a zachovávat čistý abrazivně aktivní povrch brousicích nebo leštících tělísek.

Příklad 4

Inhibitor koroze obsahující 99 % hmot. dietylésteru kyseliny křemičité a 1 % hmot. amonné soli kopolymeru kyseliny akrylové se styrenem při poměru kyseliny akrylové : styrenu = 80 : 20 byl použit jako složka přísady pro mechanické leštění výlisků z hliníkové slitiny AlMg3 kuličkováním. Přisadu do leštícího roztoku tvořila amonná sůl dodecylbenzen-sulfonové kyseliny běžně používané v koncentraci $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Obsah inhibiční složky v leštící přísadě tvořil 5 % hmot. 1 000 ks výlisků bylo leštěno v omílacím bubnu s obsahem 100 dm^3 , naplněném 100 kg ocelových kuliček o ϕ 3 mm. Vodný roztok přísady byl dávkován tak, aby pokrýval celou vězku leštících kuliček a výlisků. Rychlost otáčení bubnu byla $0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. V průběhu leštění byly odebrány vzorky výlisků a měřen objektivně lesk jejich povrchu přístrojem Miniref C. Naměřený lesk v porovnání s hodnotami lesku, dosaženými při omílání bez inhibitoru koroze, uvádí v časové závislosti na době omílání následující tabulka.

Doba omílání /h/	Hodnota objektivní odrazivosti S	
	bez inhibitoru	s inhibitorem
0,5	82	112
1,0	105	170
1,5	120	210
2,0	125	222
2,5	110	228
3,0	89	225

Výsledky měření lesku prokázaly, že účinkem inhibitoru koroze podle vynálezu došlo i k rychlejšímu a kvalitnějšímu opracování povrchu. Bylo dosaženo téměř dvojnásobné hodnoty lesku a jeho kvalita se účinkem inhibitoru koroze v dalším průběhu omílání stabilizovala na rozdíl od poklesu lesku, ke kterému docházelo při použití omílací přísady bez inhibitoru.

Vynález je možno využívat jako inhibitoru koroze pro alkalické roztoky používané v předběžné úpravě hliníku a jeho slitin, popřípadě jako teplosměnné kapaliny v solárních kolektorech s potrubím s hliníku a jeho slitin, přičemž při procesech předběžné úpravy kovového povrchu se jeho použitím dosahuje i zrychlení některých upravovacích procesů, popřípadě zlepšení jejich kvality.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Inhibitor koroze s dispergačním účinkem pro hliník a jeho slitiny na bázi esterů kyseliny křemičité, vyznačující se tím, že obsahuje od 80 do 99 % hmot. esterů C_2 až C_{16} kyseliny křemičité, například tetraetylesteru kyseliny křemičité, a od 1 do 20 % hmot. sodné a/nebo amonné soli polymeru, popřípadě kopolymeru kyseliny akrylové, například sodné soli kyseliny polyakrylové, popřípadě sodné soli kopolymeru kyseliny akrylové s vinylacetátem.