



P0203923]

K I V O N A T

KARBAMIDOT TARTALMAZÓ PÁC ÉS ELJÁRÁS ELŐÁLLÍTÁSÁRA

A találmány tárgya pác oxidréteg eltávolítására rozsdamentes acélról hőkezelés után. A pác salétromsavat és töltőanyagot tartalmaz. A töltőanyag por alakú, szervesetlen sűrítőszeret tartalmaz 2-30 tömeg% mennyiségben. A pác pácoló pasztát vagy pácoló gélt alkot, amellyel a hőkezelt rozsdamentes acél bevonható, vagy pácoló folyadékot alkot, amely szórással vihető fel az acélra.

A találmányt az jellemzi, hogy a pác legalább 0,5 g/l, de legfeljebb 200 g/l karbamidot is tartalmaz, amely a pác alkalmazásakor visszaszorítja a nitrózus gázok képződését. A pác szobahőmérsékleten tárolva hosszú ideig stabil.

A találmány tárgya továbbá eljárás a találmány szerinti pác előállítására. Az eljárás során a karbamidot akkor adagolják be, előnyösen az előállítás végső szakaszában, amikor a pác hőmérséklete 30 °C alatt, előnyösen 25 °C alatt van. A karbamidot a pácoló pasztához/pácoló gélhez előnyösen telített vizes oldatban adják hozzá. A karbamidot a pácoló folyadékhoz előnyösen szilárd állapotban adják hozzá.

A JELELŐZŐ ÁBRÁ SZÁMA: \emptyset

Tom

2003 JAN. 20

P0203923

KARBAMIDOT TARTALMAZÓ PÁC ÉS ELJÁRÁS ELŐÁLLÍTÁSÁRAA találmány tárgyköre

A jelen találmány tárgya hosszú időn át stabil, töltőanyagokat tartalmazó pác oxidréteg eltávolítására rozsdamentes acélról hőkezelés, például hegesztés után, amely pác salétromsavat tartalmaz. Ilyen pácokat - paszták/gélek vagy szárassal felvihető folyadékok formájában - alkalmaznak a gépiparban (például a gépészeti műhelyekben) oxidréteg eltávolítására acélról hegesztés stb. után vagy az acél általános tisztítására az acél kezelése után.

A technika állása

Rozsdamentes acélok hőkezelése, például hegesztése után főként Cr_2O_3 -ot, FeO -ot, SiO_2 -ot és MnO -ot tartalmazó oxidréteg képződik az acél felszínén és a hőkezelt terület körül, valamint magán a hegesztett kötésen. Az említett réteget el kell távolítani, hogy a rozsdamentes acél elnyerje a kívánatos felületi tulajdonságokat, például a megfelelő krómtartalommal rendelkező, szokásos passzív réteget. Az ilyen eltávolítást rendszerint finom páccal, például pácoló pasztával vagy pácoló géllal végzik, amellyel a hegesztett kötések tartományában vonják be az acélt, vagy pácoló folyadékot használnak, amelyet rendszerint nagyobb tartományokra szórnak, hogy alaposabb tisztítást végezzenek az acél kezelése után. A paszta/folyadék töltőanyagot tartalmaz, amely növeli a pác viszkozitását, és így javítja a tapadását az acél felületéhez, és csökkenti a szétfröccsenés kockázatát. Ami-

2003 JAN 20
Nórá



kor a pác már egy ideje, rendszerint egy órája hat, vízzel leöblítik.

A jelenleg használt pácek rendszerint úgynevezett kevert savas pácek, vagyis salétromsav (HNO_3) és hidrogén-fluorid (HF) keverékét tartalmazzák. A kevert savval végzett pácolás jó pácolási eredményt ad és gazdaságos, de nehezen megoldható környezeti problémákhoz vezet, melyek a fém salétromsavas oxidációjakor lépnek fel, mivel nitrózus gázok (NO_x) és nitrátok kerülnek a levegőbe és a vízbe. Azok a követelmények, amelyeket az utóbbi időben fogalmaztak meg a jobban működő környezettel szemben, valamint azok a törvények, amelyek a levegőbe irányuló kibocsátásra és az ipari létesítményekből távozó szennyvizekre vonatkoznak, új pácolási eljárások kidolgozásához vezettek. A piacon nemrégiben megjelent alternatív megoldás az úgynevezett "pácolás nitrátok nélkül", vagyis a salétromsavat egy másik oxidáló vegyszerrel helyettesítik. A HNO_3 helyett például Fe^{3+} -t, hidrogén-peroxidot (H_2O_2) és H_2SO_4 -t használnak, ami jó pácoló hatást mutat, de nem olyan jó, mint a salétromsav. Az alternatív oxidálószerrel azonban a NO_x -kibocsátást és a nitrátokat kiküszöbölik.

A pácoló gélek, paszták és szórással felvihető folyadékok esetében azonban nehéz olyan oxidálószerrel találni, amely elegendően hatékony, könnyen kezelhető, ugyanakkor huzamosan stabil. Sok nitrátmentes pác kezelése például nagyon nehéz, tekintve, hogy a felhasználó gyakran nem gyakorlott az alkalmazásban; a páceket sokszor kis gépészeti műhelyek használják. Ugyancsak fontos a stabilitás, hiszen a pácek raktározandó cikkek, amelyeket esetleg sokáig tárolnak a felhasználás előtt.



Az olyan típusú pác, amely a jelen találmány célja, az eladási lánc számos pontján túri a tárolást, túri az egész világra kiterjedő szállítást és túri a tárolást a felhasználónál. A tárgyalt típusú pác esetén a NO_x visszaszorítására ismert, de kevésbé hatékony szer a kálium-permanganát. A kálium-permanganáttal készült pác azonban nagyon instabil, ezért az ilyen szert két-komponensű szerként árulják jelenleg a világon. A nemzetközi biztonsági törvények szerint azonban nem megengedhető a kálium-permanganát és a pácok együttes szállítása, ami nagy hátrány és nagy kereskedelmi probléma. Továbbá, ha ilyen szert alkalmaznak, a kálium-permanganátot közvetlenül a pác felhasználása előtt kell belekeverni a pácba, és a teljes mennyiséget fel kell használni 24 órán belül.

A folyamatos üzemű, kevert savas pácolókádban, amelyet folytonos acélszalagok pácolására használnak a szalagok gyártásakor, az acélt rendszerint átvezetik a pácolókádon, hogy eltávolítsák róla az oxidréteget, amely például olyan kezelések alkalmával képződik, mint a hideg hengerlés, a meleg hengerlés és a lágyítás. Végeztek olyan vizsgálatokat, amelyek során a pácolókádba karbamidot adagoltak a nitrozus gázok és a nitrátok képződésének visszaszorítására. A karbamidot alkalmazó pácolás maradék termékeinek semlegesítésekor azonban bizonyos komplikációk léptek fel, például ammónia (NH_3) képződött. Fennáll továbbá az ammónium-nitrát (NH_4NO_3) képződésének veszélye a pácolókádban. Az említett nitrát lerakódhat az elszívó vezetékben. Az ammónium-nitrát magas hőmérsékleten vagy tűzzel érintkezve robbanásveszélyes. A legvalószínűbb azonban az az eset, hogy a gázképződéskor



pácolósav-cseppek fröccsennek ki, ha a karbamidot túl gyorsan adagolják. A pácoló sav cseppjei ezután az elszívó vezetékbe kerülnek, ahol ammónium-nitrát és FeF_3 rakódhat le a hideg falakra.

Számos olyan szabadalom ismert, amely a karbamid alkalmazását ismerteti a pácolókádban. A DE 3 412 329 számú szabadalmi leírás olyan kevert savas pácolókádat ismertet, ahol a karbamidot a füstjáratban végzett folyamatos NO_x -elemzés alapján beállított mennyiségben adagolják. A GB 2 048 311 szabadalmi leírás olyan pácolókádat ismertet, amelyben kevert savat és karbamidot alkalmaznak. Megemlítik, hogy a pácolás hatékonysága nő bizonyos karbamid/salétromsav mólarány esetén, nevezetesen akkor, ha ez az arány előnyösen nem nagyobb, mint 1. Elméletet is ismertetnek arról, hogy mi történik, ha "túl sok" karbamidot adagolnak. A javasolt, alkalmas karbamidmennyiség 0,05-5 tömeg%. A JP 57 019 385 számú szabadalmi leírás kivonata az acélgyártással kapcsolatban olyan pácolókádat ismertet, amelyben 0,1-5% karbamidot használnak. Az SE 8305648 szabadalmi leírás kevert savat és karbamidot alkalmazó pácolókádat ismertet. A szabadalom szerint a karbamidot a pácolókád aljáról juttatják be. A JP 61 015 989 szabadalmi leírás kivonata olyan pácolókádakat ír le, amelyekben kevert savat és kb. 5 g/l karbamidot alkalmaznak. Az US 4,626,417 számú szabadalom általánosabban ismerteti a NO_x -visszaszorítást karbamid és kénsav keverékével. Az 1. példa megvalósítható alkalmazást mutat pácolókádak esetén. A JP 54 056 939 szabadalmi leírás kivonata olyan pácolási eljárást ismertet, amelyet rozsdamentes acélcsövek esetén alkalmazhatnak. Ebben az



eljárásban egy végső lépésben adagolják a karbamidot, amikor a pácolókád már 30-70 °C-ra van melegítve.

A GB 2,048,311 és a JP 54 056 939 szabadalmi leírások már 1979-ben ismertették a karbamid alkalmazását pácolókádakban rozsdamentes acél folyamatos pácolásakor, acélgyártás esetén. Bár így az eljárás több mint 20 éve ismert, tudomásunk szerint - a technika állásának széles körű ismeretében - az ipari eljárások nem alkalmaznak karbamidot a pácolókádakban folyamatos pácolás esetén. Ennek valószínűleg az az oka, hogy nagyon sok probléma vetődött fel a karbamid alkalmazásával kapcsolatban. Ahogy számos ismert szabadalomból látható, a karbamid alkalmazása a pácolókádakban nem könnyű feladat. Különösen a pác tartóssága jelent gondot. Például az SE 8305648 számú szabadalmi leírásban azt javasolják, amiről már korábban is szó volt, hogy a karbamid alkalmazásával kapcsolatos problémák megoldhatók, ha a karbamidot speciálisan adagolják, a pácolókád aljáról. A GB 2,048,311 számú szabadalmi leírás feltárja, hogy nem szabad túl sok karbamidot adagolni, pontosabban legfeljebb 5 tömeg% karbamidot szabad adagolni, és a karbamidot a pácolási folyamat előrehaladása során kell adagolni. Amint a JP 61,015,989 számú szabadalmi leírásban látható, a karbamidtartalmat szabályozni kell az eljárás során. Mindezen javaslat ellenére, amely a karbamid alkalmazásával kapcsolatos problémák megoldására vonatkozik, jelenleg, több mint 20 év elteltével sincs még ipari eljárás. Nem javasolták a karbamid jelen találmány szerinti alkalmazhatását sem a pácban: ez olyan pác, amely a gyakorlatlan felhasználónak van szánva, aki a folyamat előrehaladását nem szabályozhatja, és emellett a



pácnak a hosszú ideig tartó tárolást is tűrnie kell.

A fenti hivatkozások ellenére, amelyek tárgyát a rozsdamentes acélok pácolásához használható pácolókádák képezik az acélgyártással kapcsolatban, az SE 504,733, illetve az US 3,598,741 számú szabadalmi leírások olyan pácokat írnak le, amelyek jobban hasonlítanak a jelen találmány szerinti páchoz, amely hosszú ideig stabil pác oxidréteg eltávolítására rozsdamentes acélról hőkezelés, például hegesztés után, a pác salétromsavat és töltőanyagokat tartalmaz, és pácoló pasztát vagy pácoló gélt alkot, amellyel a hőkezelt rozsdamentes acél bevonható, vagy pácoló folyadékot alkot, amely szórással vihető fel az acélra. A két hivatkozás egyike sem tesz azonban említést karbamidról, amely visszaszorítaná a NO_x -képződést a pác alkalmazásakor.

A találmány és előnyeinek rövid leírása

A jelen találmány célja a fenti problémák megoldása, közelebbről olyan pác, amely hatásos, könnyen kezelhető, hosszasan stabil, és alkalmazása közben jelentéktelen mennyiségű nitrózus gőz szabadul fel. Továbbá a találmány szerinti pác kész, összekevert készítmény formájában szállítható, a pác tartálya többször kinyitható és visszazárható, ha alkalmanként csak a pác egy részét használják fel, és a pác nem veszíti el hatását.

Tehát a jelen találmány tárgya a bevezetésben említett típusú pác, amely karbamidot is tartalmaz, hogy a pác alkalmazásakor csökkenjen a nitrózus gázok képződése.

A jelen találmány egyik megvalósítása szerint a pác pácoló pasztát vagy pácoló gélt alkot, amellyel a hőkezelt rozsdamentes



acél bevonható, vagy pácoló folyadékot alkot, amely szórással vihető fel az acélra. A pácban a karbamid mennyiségének legalább 0,5 g/l-nek, de legfeljebb 200 g/l-nek kell lennie. A találmány egyik megvalósítása szerint elegendő lehet, ha a karbamid mennyisége az említett intervallum alsó részébe esik, előnyösen legfeljebb 80 g/l, előnyösebben legfeljebb 50 g/l. Egy másik megvalósítás szerint azonban a nitrózus gázok csökkentése és az eredmény elérése érdekében nagyobb mennyiségű karbamid használata lehet célszerű, előnyösen legalább 60 g/l, még előnyösebben legalább 80 g/l, de legfeljebb 200 g/l, előnyösen legfeljebb 160 g/l.

A beadagolt salétromsav mennyiségének 15-30 tömeg%-nak, előnyösen 17-27 tömeg%-nak, még előnyösebben 19-25 tömeg%-nak kell lenni. A pácoláskor a salétromsav mennyisége nem haladhatja meg a pácban a 23 tömeg%-ot. A páchoz adott salétromsav mennyisége azonban meghaladhatja a 23 tömeg%-ot, a fent megadott intervallumnak megfelelően, mivel a beadagolt karbamid valamennyi salétromsavat felvesz.

A pác karbamidtartalmának köszönhetően a nitrózus gázok képződése drasztikusan csökken, ha a pácot az oxidált rozsdamentes acélon alkalmazzuk. Ehhez kapcsolódó előny, hogy a NO:NO₂ arány a nagyobb NO-mennyiség felé tolódik el, ha a pácban karbamidot használunk. Ez azért előny, mert a NO kevésbé káros az ember egészségére, mint a NO₂. A határérték a NO₂-ra 25-ször alacsonyabb, mint a NO-ra.

Ugyancsak előny, hogy a N₂ és a CO₂, amely a karbamid jelenlétében képződik a pácoláskor, hozzájárul az oxidfelület fella-

zításához, ami pácoláskor pozitív hatás. A karbamid jelenlétében továbbá fokozott fém/fém-oxid oldódást kapunk pácoláskor. Valószínűleg az történik, anélkül hogy egyetlen adott elméletre szorítkoznánk, hogy a nitrition eliminálódik, így gátló hatása megszűnik, ami a pácolási sebesség növekedésével jár. A gátlás a pácolás részleges előrehaladásának tanulmányozásával magyarázható meg. A pácolási reakció sebessége teljesen leírható a fémfelületre transzportált, és a felületről távozó ionok számával. Minél nagyobb a fémfelületen a reakciótermékek koncentrációja, annál több adszorbeálódik a felületen. Az említett adszorpció a fém blokkolása révén csökkenti a pácolási sebességet. Stacionárius állapotban a reakciótermékek ugyanolyan sebességgel szállítódnak a folyadékfázisba, mint amilyen sebességgel képződnek. Ha karbamidot adunk az oldathoz, a nitrogén-oxidok koncentrációja csökken a folyadékfázisban, ezért csökken a nitrózus gázok kilépésével szembeni ellennyomás. Ennek az a következménye, hogy a nitrogén-oxidok gyorsabban eltávoznak a felületről, és a felületen kisebb koncentrációnál áll be a stacionárius állapot. Ennek eredményeként megnő a pácolási sebesség. Ez egyben azt a lehetőséget is magában foglalja, hogy a salétromsav mennyisége a találmány szerinti pácban csökkenthető a pácolás hatékonyságának fenntartása mellett.

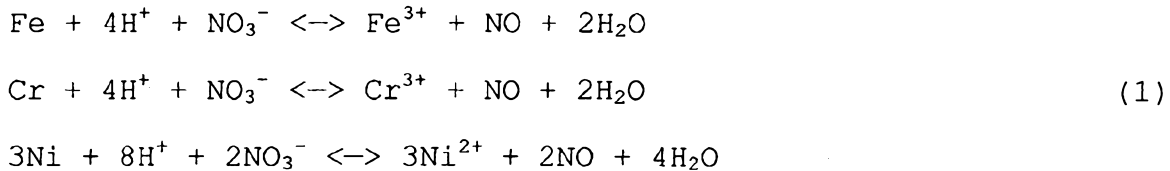
A találmány alapját képező elméletek

Amikor hagyományos, kevert savon, vagyis salétromsav (HNO_3) és hidrogén-fluorid (HF) komponenseken alapuló pácokat használnak az oxidált rozsdamentes acélok páckezelésére, a fémek és a

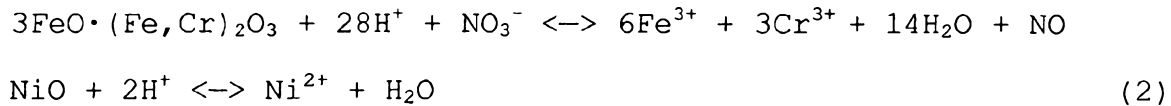


fém-oxidok Cr^{3+} -, Fe^{3+} - és Ni^{2+} -ionok keletkezése közben oxidálódnak. Ekkor a HNO_3 fogyása közben nitrózus gázok (NO_x) keletkeznek.

Fémoldódási reakciók:

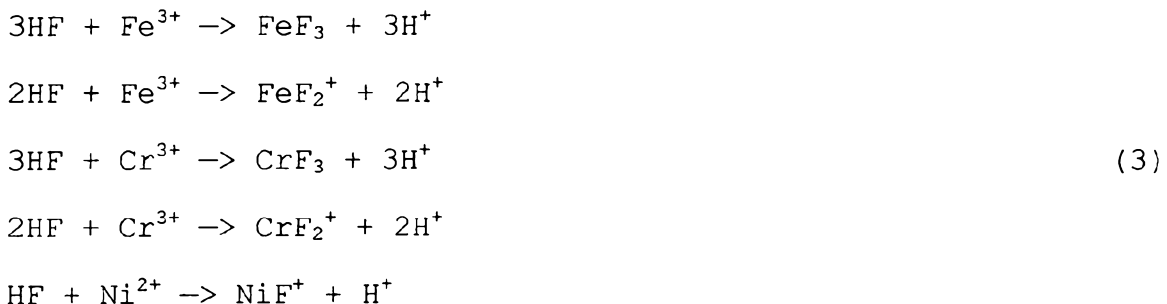


Oxidok oldódási reakciói:



A fenti egyenletekből látható, hogy először H^+ -t fogyasztanak a reakciók, és a HF egyáltalán nem vesz részt a reakciókban. Amint azonban a reakció egyensúlyhoz közeledik, vagyis ahhoz az állapothoz, amikor a termékek ugyanolyan sebességgel képződnek és alakulnak vissza, a HF fontos szerepet játszik. Ez azt jelenti, hogy a reakciót a jobb oldalra, vagyis a fém és az oxid oldódása felé tolja el. Az oldódási reakcióban képződő fémionokkal a HF fluoridja stabil komplexeket képez, és így megakadályozza a reakció leállítását. A fluoridkomplexek képződése a fém és az oxid oldódásának kedvez, mert az egyensúly eltolódik a jobb oldalra a fémionok fogyása miatt.

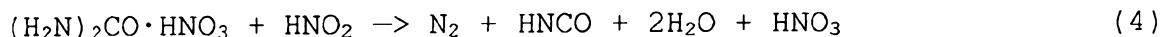
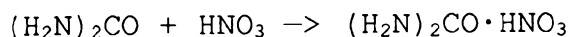
Fémkomplex-képződési reakciók:



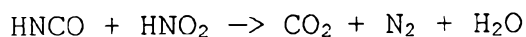


Az oldódási reakciókban nitrózus gázok (NO_x) keletkeznek, amelyek különböző nitrogén-oxidokat tartalmaznak: NO_3 , N_2O_5 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O , NO és NO_2 . Néhányuk könnyen bomlik NO -ra és NO_2 -ra, ami a pácolás szempontjából azt jelenti, hogy a NO_x a NO és a NO_2 keverékének (1:1) tekinthető. A gázok képződése az oldódáskor magának a pácolási folyamatnak az előfeltétele, mivel a gázok növelik a nyomást az oxidréteg alatt és gyakorlatilag lerobbantják az oxidot.

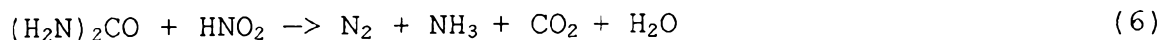
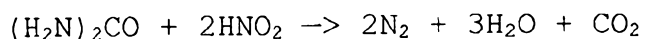
A karbamid, amelyet karbaminsav-amidnak is neveznek ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), színtelen, szemcsés vegyület, amely jól oldódik a vízben (~500 g/l). A karbamid emellett viszonylag olcsó vegyület (kb. 4 SEK/kg) más olyan vegyületekhez, például a különböző szilárd peroxidokhoz képest, amelyek csökkentik a NO_x mennyiségét. A karbamid nem reagál a tiszta nitrogén-monoxiddal vagy nitrogén-dioxiddal. Erős savak, például HNO_3 jelenlétében azonban komplexek képződnek, és a karbamid és a salétromsav komplexe reagál a salétromossavval nitrogéngáz, ciánsav és víz keletkezése közben, a következő egyenlet szerint:



A képződött ciánsav (HCNO) közvetlenül elbomlik vagy a salétromossav hatására, vagy hidrolízissel:

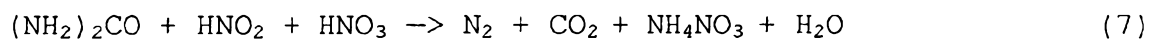


A teljes reakciók ekkor:





A ciánsav akkor bomlik el hidrolízissel, ha a karbamid feleslegben van a salétromsavhoz képest, a salétromossav koncentrációja nagyon kicsi, vagy ha a salétromsav koncentrációja olyan nagy, hogy semlegesíti a képződő ammóniát. Az említett feltételek teljesülnek egy olyan pác esetében, amelynek alkalmazásakor az utóbb említett reakció lejátszódik. Amikor a ciánsav hidrolízissel bomlik el salétromsav jelenlétében, nitrogéngáz, széndioxid, ammónium-nitrát és víz a reakciótermék. A reakció a következőképpen szemléltethető:



Ahhoz, hogy 1 kg salétromossavat semlegesítsünk, elméletileg 1,66 kg karbamid szükséges, miközben 1,7 kg ammónium-nitrát, 22,4 l szén-dioxid, 22,4 l nitrogéngáz és 0,38 kg víz képződik. T.W. Price (J. Chem. Soc., 115, 1919, 1354-60) és E.A. Werner (J. Chem. Soc., 118, 1920, 1078-81) tanulmányozta a karbamid bomlási sebességét salétromsav jelenlétében. Azt találták azonban, hogy 60 °C alatt az említett bomlásnak olyan lassúnak kell lennie, hogy elhanyagolható.

Előnyös megvalósítások

A pác a karbamid és a salétromsav mellett előnyösen hidrogén-fluoridot is tartalmaz, amint a fentiekben említettük, alkalmasan 3-8 tömeg%-ban, előnyösen 4-7 tömeg%-ban, még előnyösebben 5-6 tömeg%-ban. Más módon, vagy kombinálva, a pác tartalmazhat kénsavat, alkalmasan legfeljebb 10 tömeg%-ban, előnyösen 0,1-5 tömeg%-ban, még előnyösebben 0,2-3 tömeg%-ban. Más savak vagy más savak sói is használhatók azonban változó mennyiségben.



Különösen a pácoló folyadék esetében a kénsav hozzáadása hasznosnak bizonyult a konzisztencia javítása szempontjából és a folyadék alkalmazásakor a folyadék acélon való eloszlatása szempontjából.

A pác - paszta, gél vagy szórással felvihető folyadék formájában - előnyösen töltőanyagot is tartalmaz por formájában. Az említett töltőanyag előnyösen tartalmaz egy szervesetlen sűrítőanyagot, előnyösen egy alkáliföldfém-oxidot, előnyösen 2-30 tömeg%-ban. A legelőnyösebb a MgO töltőanyag 2-15 tömeg%, előnyösen 2-10 tömeg% mennyiségben. Al_2O_3 is alkalmazható 5-30 tömeg%, előnyösen 10-25 tömeg% mennyiségben önmagában vagy MgO-dal kombinálva. A töltőanyagok az a funkciójuk, hogy megfelelő viszkozitásúvá és konzisztenciájúvá tegye a pácot az egyszerű kezeléshez, amikor pácoláshoz használják.

A töltőanyag megfelelő mennyisége más a paszták/gélek és a folyadékok esetében. A pácoló paszták és pácoló gélek esetében, amelyek krém/paszta/kenőcsös konzisztenciájúak, az Al_2O_3 -ot és a MgO-ot a fent jelzett mennyiségben kell használni. A szórással felvitt folyadékok esetében, amelyek konzisztenciájuk az aludttejéhez hasonlít, hogy nem folyjanak le túl gyorsan az acélról, előnyösen nem alkalmazunk Al_2O_3 -ot, de 2-10 tömeg%, előnyösen 2-6 tömeg% mennyiségben MgO-ot keverünk a páchoz.

A pác fennmaradó része vizet tartalmaz.

A találmány szerinti pác előállításakor rendszerint technikai tisztaságú karbamidból indulunk ki, amelyet vízben oldunk, hogy lényegében telített oldatot kapjunk - szobahőmérsékleten a koncentráció 300-500 g/l -, mielőtt a páchoz adnánk. Különösen a



pácoló paszta esetében lehet előnyös, hogy a karbamidot ezen a módon, vizes oldatban adagoljuk. A pácoló folyadék esetében azonban azt találtuk, hogy ha a karbamidot szilárd állapotban adjuk közvetlenül a pácoló folyadékhoz, a pácoló folyadék egyenletesebben oszlik el az acélon a pácolás során.

A találmány kidolgozásakor azt találtuk, hogy a karbamidoldatot alkalmasan a gyártás utolsó fázisában kell a páchoz adni, amikor a pác lehűlt. A pác, vagyis a különböző savakból és töltőanyagokból álló keverék előállításának kezdetén, rendszerint 45-50 °C reakció-hőmérséklet alakul ki. Az említett hőmérsékleteken a pácból bizonyos mennyiségű NO_x távozik. Ha a karbamid már a keverékben van, a karbamid idő előtti felhasználódása következik be. A találmány szerint ezért a karbamidoldatot nem adagoljuk be, amíg a pác nem hűlt le kb. 30 °C-ra vagy az alá, előnyösen 25 °C-ra vagy az alá. Az említett alacsonyabb hőmérsékleteken a NO_x-leadás megszűnik, vagy lényegében megszűnik, és az idő előtti karbamid-elhasználás problémája kiküszöbölődik.

Az ábrák rövid leírása

Az 1. ábra példa a mért összehasonlító grafikonra, amelyet a laboratóriumi vizsgálatok során vettünk fel karbamid nélküli pácoló géllel,

a 2. ábra példa a mért, találmány szerinti grafikonra, amelyet a laboratóriumi vizsgálatok során vettünk fel 80 g/l karbamidot tartalmazó pácoló géllel,

a 3. ábra példa a mért összehasonlító grafikonra, amelyet a



nagybani vizsgálatok során vettünk fel karbamid nélküli pácoló folyadékkal,

a 4. ábra példa a mért, találmány szerinti grafikonra, amelyet a nagybani vizsgálatok során vettünk fel 80 g/l karbamidot tartalmazó pácoló folyadékkal.

1. példa

A laboratóriumban kísérletsorozatot végeztünk, hogy megvizsgáljuk a karbamid NO_x -csökkentő hatását pácokban, és tanulmányozzuk a karbamidot tartalmazó pácok hosszú távú stabilitását.

Telített karbamidoldatot (500 g/l) készítettünk vízben és az Avesta Welding cég 122 típusú, meglevő pácoló géljéhez adtuk úgy, hogy a karbamidoldat adott mennyiségeit adtuk 100 ml pácoló gélhez, majd alaposan elkevertük. A pácolóképesség és a NO_x -visszaszorítás vizsgálatára alkalmazott különböző koncentrációk a következők voltak: 20, 40, 80 és 160 g/l. A mintákat 250 ml-es műanyag, fedővel ellátott palackokban tároltuk viszonylag magas szobahőmérsékleten (többnyire majdnem 30 °C-on) és részben közvetlen napfényben. A tárolási idő 24 - kb. két hónap között változott, hogy tanulmányozhassuk a pácoló gél stabilitását karbamid jelenlétében.

Az Avesta Welding cég 122 típusú pácoló gélje, amelyet a vizsgálatokban használtunk, 22 tömeg% salétromsavat, 5 tömeg% hidrogén-fluoridot, 7,5 tömeg% MgO -ot és a fennmaradó résznek megfelelő mennyiségű vizet tartalmaz.

Az elvégzett vizsgálatokban, amelyekben a karbamidot a meglevő pácoló gélekhez kevertük, nem vettük figyelembe a gélekben



levő savak hígulását. A pácolóképesség és a NO_x -visszaszorítás vizsgálatára alkalmazott különböző koncentrációk az említett értékek voltak: 20, 40, 80 és 160 g/l karbamid, ami 4, 8, 16, illetve 32 ml karbamidoldatnak felel meg azonos százalékos hígítással. A hígítást nehéz kompenzálni a kiindulási anyagként alkalmazott pácoló gél víztartalmának csökkentésével. A hígításnak azonban nincs közvetlen hatása a pácolási eredményre, mivel a pácolás hatékonysága nő a karbamid jelenlétében.

A vizsgálatok során minden pácoló gél mintát 1-1,5 mm vastag réteggé kentünk szét egy 10 x 4 cm-es oxidált, rozsdamentes acél lemezen (304 típusú 18-8 acél). Tehát egy-egy laphoz 4-6 ml pácra volt szükség. A pác és a fém/fém-oxidok közötti reakció során kibocsátott nitrózus gázok mennyiségét kémiai lumineszcenciás műszerrel mértük. A nitrózus gázok mérése 45 percig tartott, majd a lemezt nagy nyomással tisztítottuk. Ezután a lemezt megszáritottuk, és a pácolás eredménye megjelent.

Összehasonlításként az Avesta Welding cég 122 típusú pácoló géljét karbamid nélkül vizsgáltuk három mintában. Az összehasonlító minták eredményét maximális NO -, NO_2 - és NO_x -leadásként megadva az 1. táblázatban közöljük. A NO_x -értékek és a $\text{NO}+\text{NO}_2$ -értékek különbsége a mérési pontatlanság függvénye.

1. táblázat. Az Avesta Welding cég 122 típusú pácoló géljének

összehasonlító vizsgálata karbamid hozzáadása nélkül

Minta	Maximális NO -leadás (ppm)	Maximális NO_2 -leadás (ppm)	Maximális NO_x -leadás (ppm)
1	1656	2420	4092

2	1939	2615	4631
3	1868	2258	4153

A különböző vizsgálatok értékének változásában szerepet játszik, hogy nehéz minden esetben azonos mennyiségű pácoló gélt felvinni az egyes lemezekre. Nagyobb mennyiségű gél esetén nagyobb érték adódik a vizsgálat során.

A találmány szerinti vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat mutatja. A 2. táblázat szerint alkalmazott pácoakat 58 napig tároltuk a fent megadott körülmények között.

2. táblázat. Az Avesta Welding cég 122 típusú pácoló géljének vizsgálata különböző karbamidkoncentrációk mellett, 58 napi tárolás után

Minta	Karbamidkoncentráció (g/l)	Maximális NO _x -leadás (ppm)
6	20	2288
12	40	2064
20	80	796
27	160	194

Amint a 2. táblázatból látható, a karbamid jelenléte jelentősen csökkenti a NO_x-képződést. Már 20 g/l karbamid esetén is több mint 40%-kal kisebb a NO_x-leadás, mint az összehasonlító minta esetében, míg 40 g/l karbamid esetén az érték a fele az 1. táblázat szerinti összehasonlító értéknek. Még nagyobb

karbamidmennyiség esetén a maximális NO_x-leadás nagyon drasztikusan tovább csökken, 80 g/l-nél 80%-ig, 160 g/l-nél 95%-ig.

A minták tárolási idejének lehetséges bomlási hatását úgy tanulmányoztuk, hogy a tárolás során különböző időpontokban vizsgáltuk a különböző karbamidmennyiséget tartalmazó mintákat. Az eredményeket a 3. táblázat mutatja.

3. táblázat. Az Avesta Welding cég 122 típusú pácoló géljének vizsgálata különböző karbamidkoncentrációk mellett, különböző tárolási idők után

Minta	Karbamid- koncentráció (g/l)	Tárolási idő (nap)	Maximális NO _x - leadás (ppm)
1	20	0	2387
2	20	1	2689
3	20	2	2641
4	20	7	2649
5	20	30	2196
6	20	58	2288
7	40	0	1358
8	40	1	1328
9	40	2	1225
10	40	7	1448
11	40	30	1681
12	40	58	2064
12a	40	300	1841

13	80	0	509
14	80	1	480
15	80	2	480
16	80	7	711
17	80	20	856
18	80	21	627
19	80	30	766
20	80	58	796
20a	80	300	1078
21	160	0	167
22	160	1	167
23	160	2	188
24	160	7	207
25	160	20	188
26	160	30	199
27	160	58	194
27a	160	300	145

A 3. táblázat eredményei azt jelzik, hogy a tárolás idő semmilyen értékelhető hatást nem fejt ki a NO_x-visszaszorításra, ami a pácban levő karbamid jelenlétének köszönhető. A 3. táblázat értékei a 2. táblázat eredményeit is igazolják. A pácolás vizuális értékelése azt mutatta, hogy minden mintánál megfelelő pácolás játszódott le.

Példaként az 1. és 2. ábra a NO-, NO₂- és NO_x-leadást mutat-



ja, ppm egységben, az idő függvényében (percekben). Az 1. ábra a 3. számú összehasonlító mintáról készült a fentiek alapján, a 2. ábra a találmány szerinti 13. mintáról készült a fentiek alapján. Az ábrák alátámasztják, hogy a karbamid jelenléte csökkenti a jelzett anyagok mennyiségét, valamint a NO_x-képződést a lényegében NO₂-képződésről a lényegében NO-képződés felé tolja el.

2. példa

Nagybani vizsgálatot végeztünk szórással felvitt páccal, olyan pácoló folyadékot alkalmazva, amely 80 g/l karbamidot tartalmazott. A folyadékot 24 órán át érleltük a karbamid hozzáadása után, a vizsgálat elvégzése előtt. A pácolást nagybani körülmények között, kb. 100 l-es tesztelő kamrában végeztük, 18-8 acélból készült, kb. 0,5 m²-es acéllemezzel. A pácoló folyadékot szórással vittük fel egy saválló membránszivattyú segítségével. A vizsgálatokban az Avesta Welding cég 122 típusú pácoló géljét használtuk, amely 22 tömeg% salétromsavat, 5 tömeg% hidrogén-fluoridot, 4 tömeg% MgO-ot és a fennmaradó résznek megfelelő mennyiségű vizet tartalmaz.

A kémiai lumineszcenciás műszerrel végzett mérések eredményeit a 3. ábra (összehasonlító, karbamid nélküli vizsgálat) és a 4. ábra (a találmány szerinti vizsgálat) mutatja. Az összehasonlító vizsgálat során a maximális NO_x-leadás 2991 ppm, a találmány szerinti vizsgálat során 321 ppm volt, ami 90%-os csökkenést jelent.

A pácolási eredmény vizuális értékelése azt mutatta, hogy



minden mintánál megfelelő pácolás játszódott le.

3. példa

Nagybani vizsgálatot végeztünk szórással felvitt páccal, ugyanúgy, mint a 2. példában, olyan pácoló folyadékot alkalmazva, amely 150 g/l karbamidot tartalmazott. A pácolási eredményeket aszerint értékeltük, hogy a karbamidot vizes oldatban vagy közvetlenül, szilárd állapotban adtuk-e a pácoló folyadékhoz. A vizuális értékelés azt mutatta, hogy a folyadék akkor oszlott el a legegyszerűsebben, amikor a karbamidot szilárd állapotban, közvetlenül adtuk a pácoló folyadékhoz, ami egyenletesebb pácolási eredményben is megnyilvánult. Akkor is megfelelő pácolási eredményt kaptunk azonban, amikor a karbamidot vizes oldatban alkalmaztuk.

4. példa

80 g/l karbamidot tartalmazó pácoló gélt és 160 g/l karbamidot tartalmazó pácoló folyadékot vizsgáltunk egy Scanacon SA-20 műszerrel, amely a pácokban levő szabad, aktív savak kimutatására szolgál. A vizsgálat célja annak a meghatározása volt, hogy változik-e a sav koncentrációja, ha karbamid van az oldatban. A különböző vizsgálatok eredményeit a 4. táblázat mutatja.

4. táblázat. Savak vizsgálata a pácoló oldatokban

Minta	HF-koncentráció (g/l)	HNO ₃ -koncentráció (g/l)
Pácoló gél + karbamid	79	280



Pácoló gél + karbamid, egy hét után	81	302
Pácoló folyadék + karbamid	84	207
Pácoló folyadék + karbamid, egy hét után	93	182

Az eredmény azt mutatja, hogy még 7 nap tárolás után sincs nyoma a változásnak a 122 típusú pácoló gél összetételében. A 204 típusú pácoló savban a salétromsav-tartalom azonban valamelyest csökkent 7 napi tárolás után. Ezt kompenzálhatjuk, ha kezdetől növeljük a salétromsav-tartalmat.

A találmány nem korlátozódik a fenti példákra, és az igénypontok szerinti körben változtatható. Különösen azt kell megjegyezni, hogy a pác összetétele változhat, de a találmány szempontjából fontos, hogy az oxidált rozsdamentes acél pácolásakor jelen legyen olyan komponens, amely nitrozus gázokat bocsát ki, és természetesen a karbamid is jelen legyen, hogy a nitrozus gázok említett kibocsátását elnyomja.



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Pác oxidréteg eltávolítására rozsdamentes acélról hőkezelés, például hegesztés után, a pác salétromsavat és töltőanyagot tartalmaz, a töltőanyag por alakú, szervesetlen sűrítőanyagot tartalmaz 2-30 tömeg% mennyiségben, és a pác pácoló pasztát vagy pácoló gélt alkot, amellyel a hőkezelt rozsdamentes acél bevonható, vagy pácoló folyadékot alkot, amely szórással vihető fel az acélra, *azzal jellemezve, hogy a pác karbamidot is tartalmaz, hogy a pác alkalmazásakor visszaszorítsa a nitrózus gázok képződését, és a pác szobahőmérsékleten tárolva hosszú ideig stabil.*

2. Az 1. igénypont szerinti pác, *azzal jellemezve, hogy legalább 0,5 g/l, de legfeljebb 200 g/l karbamidot tartalmaz.*

3. A 2. igénypont szerinti pác, *azzal jellemezve, hogy legalább 80 g/l, előnyösen legfeljebb 50 g/l karbamidot tartalmaz.*

4. A 2. igénypont szerinti pác, *azzal jellemezve, hogy legalább 60 g/l, előnyösen legalább 80 g/l, előnyösen legfeljebb 160 g/l karbamidot tartalmaz.*

5. Az előző igénypontok bármelyike szerinti pác, *azzal jellemezve, hogy az említett salétromsav hozzáadott mennyisége 15-30 tömeg%, előnyösen 17-27 tömeg%, még előnyösebben 19-25 tömeg%.*

6. Az előző igénypontok bármelyike szerinti pác, *azzal jellemezve, hogy hidrogén-fluoridot is tartalmaz 3-8 tömeg%, előnyösen 4-7 tömeg%, még előnyösebben 5-6 tömeg% mennyiségben*



és/vagy kénsavat is tartalmaz legfeljebb 10 tömeg%, előnyösen 0,1-5 tömeg%, még előnyösebben 0,2-3 tömeg% mennyiségben.

7. Az előző igénypontok bármelyike szerinti pác, azzal jellemezve, hogy az említett töltőanyag alkáliföldfém-oxidot tartalmaz.

8. A 7. igénypont szerinti pác, azzal jellemezve, hogy az említett töltőanyag Al_2O_3 -ot tartalmaz 5-30 tömeg%, előnyösen 10-25 tömeg% mennyiségben, és/vagy MgO -ot tartalmaz 2-15 tömeg%, előnyösen 2-10 tömeg% mennyiségben.

9. Eljárás az előző igénypontok bármelyike szerinti pác előállítására, azzal jellemezve, hogy az említett karbamidot akkor adagoljuk be, amikor a pác hőmérséklete $30\text{ }^\circ\text{C}$ alatt, előnyösen $25\text{ }^\circ\text{C}$ alatt van, előnyösen az előállítás végső szakaszában, amikor a pác lehűlt.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás pác előállítására, azzal jellemezve, hogy az említett karbamidot a páchoz, előnyösen a pácoló pasztához/pácoló gélhez olyan vizes oldatban adjuk hozzá, amely előnyösen lényegében telített szobahőmérsékleten, koncentrációja kb. 300-500 g/l.

11. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett karbamidot a páchoz, előnyösen a pácoló folyadékhoz szilárd állapotban adjuk hozzá.

12. Karbamid alkalmazása pácban, oxidréteg eltávolítására rozsdamentes acélról hőkezelés, például hegesztés után, a pác salétromsavat és töltőanyagot tartalmaz, a töltőanyag por alakú, szervesetlen sűrítőanyagot tartalmaz 2-30 tömeg% mennyiségben, és az említett pác pácoló pasztát vagy pácoló gélt alkot, amellyel

a hőkezelt rozsdamentes acél bevonható, vagy pácoló folyadékot alkot, amely szórással vihető fel az acélra, és az említett pác szobahőmérsékleten tárolva hosszú ideig stabil.

Óbne újas!

Kam.

A meghatalmazott:

2003 JAN 20

