



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223 146

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 04 82
(21) PV 2584-82

(51) Int. Cl.³ C 23 F 11/10

(40) Zveřejněno 31 12 82
(45) Vydáno 01 04 84

(75)

Autor vynálezu SVOBODA BOHUMIL ing.CSc., PARDUBICE
SOUKALOVÁ NINA ing., PARDUBICE
AMBROŽ VLADIMÍR, LIBEREC
HLAVEŠ JAN, LIBEREC

(54) Způsob antikorozní úpravy povrchu železa, hliníku a hliníkových slitin, zejména povrchu čerstvých svárů

Vynález se týká antikorozní úpravy povrchu železných a hliníkových kovů vodou ředitelnými nátěrovými hmotami s obsahem antikorozních přísad, aditiv a případně plniv. Podstata vynálezu spočívá v tom, že na povrch kovu se při teplotě 15 až 100°C nanese 10 až 60% vodná disperze specifikovaných filmotvorných syntetických pryskyřic a/nebo specifikovaných polymerů, obsahující 0,1 až 7 % hmot. chromanu a/nebo dvojchromanu amonného, 0,1 až 7 % hmot. neionogenního a/nebo anionaktivního tenzidu a případně až 50 % hmot. specifikovaných organických rozpouštědel, až 110 % mol. polyalkylenpolyaminů nebo aminoamidů, až 1 % hmot. koloidních stabilizátorů a až 100 % hmot. minerálních plniv, a nanesený povlak se nechá zaschnout a/nebo se vypálí působením teploty 50 až 400 °C. Množství aminové či amidové složky v disperzi je vztaženo na obsah volných epoxidových skupin filmotvorného pojiva, množství ostatních aditiv na obsahu filmotvorné složky.

Vynález se týká úpravy povrchu železa, hliníku a hliníkových slitin, a to zvláště povrchu čerstvých svárů, proti korozi.

Současná ochrana kovů proti korozi spočívá nejčastěji v nanášení ochranných povlaků na čistý kovový povrch, a to povlaků buď z nátěrových hmot nebo z některých nekorodujících kovů, nebo ve vytváření antikorozní povrchové vrstvy účinkem mořících lázní. Nejcitlivějším místem z hlediska koroze kovových celků, např. nosných konstrukcí, potrubí, aparatur apod., bývají zpravidla sváry. Z nátěrových systémů jsou pro antikorozní ochranu svárů vhodné zejména nátěrové hmoty na bázi polyurethanových, epoxidových nebo epoxysterových pojiv, jejichž ochranný účinek se zvyšuje jejich kombinací se základním nátěrem z reaktivního primeru na bázi polyvinylbutyralu obsahujícího zinkchromátová plniva a vytvrzovaného kyselinou fosforečnou v roztoku organických rozpouštědel. Nevýhodou těchto systémů je vysoký obsah rozpouštědel v primeru pro základní nátěr a citlivost uvedených nátěrových hmot na vysokou relativní vlhkost prostředí. Z toho důvodu se nehodí pro venkovní aplikace prováděné v průběhu celého roku. V posledních letech propagovaná povrchová úprava práškovými nátěrovými hmotami poskytuje sice komplexní ochranu vnějších i vnitřních povrchů, avšak vytvořené povlaky zůstávají v důsledku mechanismu tvorby ochranné vrstvy slinutím naneseného prášku částečně porézní, především při větších tloušťkách. Kromě toho je tento způsob se zřetelem na potřebu speciální nanášecí techniky a tepelného zpracování práškové vrstvy použitelný pouze pro menší celky. Povrchová úprava korozi odolnými kovy vyžaduje rovněž použití speciálních nanášecích zařízení a navíc ještě předcházející vybroušení svárů. Úprava povrchů mořením

v mořicích lázních (např. chromátováním, fosfátováním apod.) umožňuje sice komplexní ochranu povrchu proti korozi, avšak je použitelná také jen pro malé a mobilní části. Mnohé z uvedených způsobů povrchové ochrany jsou nevýhodné i z důvodů ekologických. Další problémy stávajících antikorozních úprav se objevují při svařování velkých celků vystavených trvalému působení vlhkosti a povětrnosti, např. stavebních konstrukcí, produktovodů, parovodů apod. Vzhledem k tomu, že se svařují z jednotlivých dílů zpravidla již předem předběžně chráněných proti korozi nejčastěji antikorozním nátěrem, je třeba tuto ochrannou vrstvu v místech sváru důkladně odstranit, aby byla zajištěna požadovaná kvalita a pevnost spoje. V současné době je známa celá řada antikorozních nátěrových hmot vodou ředitelných, jejichž antikorozní účinky jsou značně rozdílné. Jsou to např. různé typy antikorozních bezoplachových odrezovačů, které zpravidla obsahují jako aktivní složku tanin nebo soli kyseliny gallové. Problémem při jejich aplikaci však bývá samovolné odlupování nátěrových vrstev při překročení určité tloušťky nátěrového filmu, zejména vlivem objemových změn podkladu v důsledku kolísání teplot. Jiné vodou ředitelné antikorozní nátěrové hmoty obsahují olejové nebo alkydové disperze anorganických antikorozních pigmentů nebo plniv, jejichž typ a objemová koncentrace určují výsledné antikorozní účinky nátěru. Tyto nátěrové hmoty však nejsou schopny vnést antikorozní složky do mikrokapilárních systémů, které pak, zejména u svárů, mohou být prvotním zdrojem plošné lístkové koroze. Ani pro předběžnou povrchovou ochranu svařovaných ploch se nehodí, neboť obsažené pigmenty většinou na bázi chromu a olova vytvářejí ekologicky závadné zplodiny.

Uvedené nedostatky ve značné míře řeší vynález, jehož předmětem je způsob antikorozní úpravy povrchu železa, hliníku a hliníkových slitin, zejména povrchu čerstvých svárů, vodou ředitelnými nátěrovými hmotami s obsahem antikorozních přísad, aditiv a případně plniv. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že na povrch kovu se nejprve nanese při teplotě 15 až 100 °C,

s výhodou 70 až 90 °C, 10 až 60% vodná disperze filmotvorných syntetických pryskyřic, zejména ze skupiny zahrnující epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,095 až 0,55 molu/100 g, epoxyestry s olejovou délkou 35 až 50 na bázi epoxidových pryskyřic dianového typu a nenasycených monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 12 až 18 a etherifikované melaminformaldehydové pryskyřice, s výhodou s obsahem 20 až 50 % hmot. butoxy skupin, a/nebo syntetických polymerů s volnými skupinami karboxylovými, případně zčásti nebo zcela převedenými do formy amonné soli, a/nebo hydroxylovými a/nebo epoxidovými, zejména ze skupiny zahrnující homopolymery a kopolymery kyseliny akrylové a methakrylové a kopolymery těchto kyselin s jejich alkylestry o počtu uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8 a případně s dalšími vinylickými monomery, především se styrenem, přičemž tato disperze dále obsahuje 0,1 až 7 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, chromanu a/nebo dvojchromanu amonného, 0,1 až 7 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, neionogenního a/nebo anionaktivního tenzidu a popřípadě až 50 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, organických rozpouštědel typu alifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 4, od nich odvozených esterů kyseliny octové, ethyl- a butylglykoetherů a xylenu, až 110 % mol., vztaženo na obsah volných epoxidových skupin filmotvorné složky, polyalkylenpolyaminů s počtem dusíkových atomů 3 až 5 a uhlíkových atomů v alkylenových skupinách 2 až 3 nebo aminoamidů odvozených od těchto polyaminů a alifatických karboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 16 až 18, až 1 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, koloidních stabilizátorů na bázi kopolymerů kyseliny akrylové a methakrylové o číse kyselosti 200 až 500 mg KOH/g a až 100 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, práškových minerálních plniv, s výhodou s částicemi lístkového tvaru. Nanesený povlak se pak nechá zaschnout a/nebo se vypálí působením teploty 50 až 400 °C, s výhodou přímým plamenem.

Způsob podle vynálezu umožňuje dosáhnout stabilní ochrany uvedených kovů proti korozi. Nátěry zaschlé na vzduchu a vypálené až do červeného žáru vytvářejí povlaky chránící dlouhodobě povrchy kovů proti korozi v prostředí trvalého působení vody a pod vodou, a to i v místech styku s mezifází vzduch/voda, které jsou na počátky koroze nejcitlivější. V důsledku vysoké smáčecí schopnosti vodné fáze proniká disperze i do nejjemnějších kapilárních systémů podkladu. Tím dochází k pasivaci celého povrchu kovu, zejména v případě svárů. Pokud byl povrch kovu upraven uvedeným způsobem předem, lze jej svařovat bez předcházejícího očištění svařovaných ploch a provedené sváry jsou i nadále odolné proti korozi.

Nejvhodnější postup antikorozní úpravy svárů je ten, že se nejprve opatří nátěrem disperze celý povrch svařovaných dílů včetně výhledově svařovaných ploch. Tím se chrání proti spontánní korozi na povětrnosti, v agresivním prostředí apod. Pak se provedou sváry, které se znovu opatří nátěrem disperze, a to buď již na studený nebo lépe na ještě teplý povrch. Použije-li se disperze filmotvorné pryskyřice či filmotvorného polymeru, k jejichž vytvrzení nestačí teplota podkladu vyhřátého po svařování, vypálí se nátěrový film ještě přímým plamenem nebo jiným působením tepla.

Nejvhodnější filmotvornou složkou uplatněných disperzí jsou jednak epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,095 až 0,55 molu/100 g a dále epoxysterové pryskyřice na bázi epoxidových pryskyřic dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,095 až 0,2 molu/100 g, nejlépe 0,095 až 0,11 molu/100 g, a to typy s olejovou délkou 35 až 50, tzn. s obsahem 35 až 50 % hmot. nenasycených alifatických monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 12 až 18 a s 2 až 3 dvojnými vazbami. Pro kombinace s uvedenými typy pryskyřic lze použít ještě etherifikované melaminformaldehydové pryskyřice, zejména s obsahem 20 až 50 % hmot. butoxyskupin, případně i jiné typy, např. pryskyřice hexakismethoxymelaminové. Dalším druhem

filmotvorného pojiva jsou syntetické polymery a kopolymery s obsahem volných karboxylových, hydroxylových nebo epoxidových skupin, tzn. typy termoreaktivní. Volné karboxylové skupiny mohou být případně převedeny reakcí s vodným amoniakem zčásti nebo zcela do formy amonných solí. Jedná se zejména o polymery a kopolymery kyseliny akrylové a methakrylové a jejich kopolymery s alkylestery těchto kyselin s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8, např. s ethyl-, butyl-, hydroxyethyl-, glycidyl-, 2-ethylhexylakrylátem nebo -methakrylátem, a případně s dalšími vinylickými monomery, především se styrenem. Pokud se použijí v disperzi filmotvorná pojiva s obsahem volných epoxidových skupin, přidávají se jako aditiva specifikované polyaminové sloučeniny fungující jako tvrdidla.

Pokud jsou pro povrchovou ochranu požadovány nátěry s obsahem plniv, přidávají se anorganické prášky, které jsou stabilní při vypalovacích teplotách nátěru, a to zejména typy, jejichž částice mají lístkový tvar, např. grafit, slída, kaolinit, talek, magnetické ferity, hliníkový prášek apod.

Příklad 1

Povrchová úprava ploch a svárů konstrukce z ocelových dílců

Pro povrchovou úpravu se použije vodou ředitelná antikorozní nátěrová hmota dvousložková:

Složka A - 36% vodná disperze epoxysteru s olejovou délkou 38 přítomného ve formě 50% roztoku v xylenu a připraveného z dianové epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,098 molu/100 g a mastných kyselin ricinenového oleje, obsahující 3 % hmot. neionogenních emulgátorů na bázi ethoxylovaných nonylfenolů

Složka B - 25% vodný roztok dvojchromanu amonného

Pro použití se složky A a B smísí v objemovém poměru 10 : 1, takže výsledná nátěrová hmota obsahuje 7 % hmot. dvojchromanu amonného, vztaženo na sušinu.

Zrezivělý povrch konstrukce se nejprve očistí ocelovým kartáčem a omyje vodou s přídavkem neionogenního emulgátoru. Tím se odstraní uvolněné korozní produkty. Povrch míst určených ke svařování se očistí až na kov, všechny dílce se opatří nátěrem výše uvedené nátěrové hmoty při teplotě pracovního prostředí (18 až 21 °C) a nátěr se nechá zaschnout tak, aby nebylo patrné žluté zabarvení disperze. Pak se provedou sváry (plamenem), které se nechají vychladnout na teplotu 50 až 90 °C a znovu se opatří nátěrem uvedené antikorozní nátěrové hmoty. Po jednom až dvou dnech se provede finální povrchová úprava ve dvou vrstvách libovolnou nátěrovou hmotou, nejlépe alkydovou na vzduchu zasychající.

Příklad 2

Antikorozní úprava pokusných ocelových úhelníků

Použije se nátěrová hmota dvousložková:

Složka A - 40% vodná disperze epoxysteru o olejové délce 40 přítomného ve formě 55% roztoku v xylenu a připraveného z dianové epoxidové pryskyřice o epoxidovém ekvivalentu 0,10 molu/100 g a směsi mastných kyselin sojového a ricinenového oleje, s obsahem 4 % hmot. směsi neionogenních a anionaktivních emulgátorů

Složka B - 20% vodný roztok směsi chromanu a dvojchromanu amonného ve hmot. poměru 1:1

Složky se před aplikací smísí v obj. poměru 10 : 0,8, takže výsledná nátěrová hmota obsahuje 4 % hmot. chromanu a dvojchromanu, vztaženo na sušinu.

Vzorek I: Odmaštěný úhelník se opatří povlakem antikorozní nátěrové hmoty (máčením), který se vysuší během 30 minut při teplotě 25 °C. Pak se na úhelníku provedou sváry a po vychladnutí se celý povrch opatří nátěrem alkydovou konstrukční nátěrovou hmotou na vzduchu zasychající.

Vzorek II: Očištěné úhelníky se svaří několika sváry, které se po vychladnutí opatří nátěrem antikorozi nátěrovou hmotou. Nátěr se nechá zaschnout a některé takto upravené sváry se vyhřejí nepřímým plamenem (přes krycí plech) na povrchovou teplotu 150 až 250 °C na dobu 1 minuty.

Vzorek III: Svařené úhelníky se ponoří do antikorozi nátěrové hmoty na dobu 5 minut. Po zaschnutí nátěrové vrstvy se povlak vypálí teplotou 300 až 400 °C.

Vzorky byly ponořeny do vody a v průběhu doby byl hodnocen stav povrchu:

- a) Srovnávací vzorek bez antikorozi úpravy povrchu i sváru:
Již po 3 dnech patrná koroze počínající ve svárech. Po 3 měsících došlo k hlubokému prorezivění celého povrchu.
- b) Antikorozi upravený povrch bez úpravy sváru:
Po 2 dnech se objevil počátek koroze svárů. Po 3 měsících sváry prorezivěly, avšak na povrch antikorozi upravený se koroze nerozšířila.
- c) Antikorozi upravený svár bez úpravy ostatního povrchu:
Po 3 měsících sváry bez koroze, neupravené plochy silně zkorodované.
- d) Plochy i sváry upravené antikorozi nátěrovou hmotou a vypálené na teplotu 300 °C byly po 2 letech ponoření ve vodě bez patrné koroze.

Příklad 3

Antikorozi úprava ocelové konstrukce svařované el. obloukem

Použita nátěrová hmota podle příkladu 1 s tím rozdílem, že před smísením složek byl ke složce A přidán hydrofobizovaný hliníkový prášek. Konstrukce byla mechanicky očištěna a v průběhu 8 h dvakrát opatřena nátěrem antikorozi nátěro-

vou hmotou, tvořícím finální povrchovou úpravu. Po 1/2 roce vystavení na povětrnosti při teplotách od 20 do 40 °C zůstal povrch kovu bez koroze.

Příklad 4

Povrchová úprava parovodního potrubí

Použitá nátěrová hmota je dvousložková a může být aplikována až 14 dnů po smísení složek.

Složka A - Směs epoxysteru podle příkladu 1 a melaminové pryskyřice s obsahem 35 % hmot. butoxylových skupin ve hmot. poměru 7 : 3 ve formě 50% roztoku ve směsi xylenu s isobutylalkoholem ve hmot. poměru 9 : 1.

Složka B - Vodný sol kopolymeru kyseliny akrylové s ethyl-, butyl- a 2-ethylhexylakrylátem, styrenem a diallylfumarátem o sušině 15 % hmot., obsahující 1 % hmot. hydroxidu amonného a 1,8 % hmot. dvojchromanu amonného.

Obě složky se smísí v objem. poměru 1 : 1 a vzniklá homogenní vodná disperzní nátěrová hmota se přiředí vodou na konzistenci vhodnou pro natírání.

Po zaschnutí nátěrové vrstvy se provede druhý nátěr antikorozií nátěrovou hmotou upravenou tak, že před smísením složek se do složky B rozdisperguje 20 % hmot. plniva, které tvoří směs talku, ferritu a grafitu ve hmot. poměru 1 : 1 : 3. Složky A a B se mísí opět v objem. poměru 1 : 1, konzistence pro aplikaci natíráním se upraví přidávkou vody. Po zaschnutí druhého nátěru (sváry se opatří dvěma vrstvami tohoto nátěru) se potrubí běžným způsobem zaizoluje tepelně a celý nátěrový systém se vytvrdí až provozní teplotou po zavedení páry do potrubí.

Příklad 5

Antikorozií povrchová úprava svařovaného duralu

Použije se dvousložková nátěrová hmota:

Složka A - Vypalovací akrylátový email o sušině 50 % hmot.

Složka B - 1,5% vodný roztok dvojchromanu amonného s obsahem 5 % hmot. neionogenní povrchově aktivní látky.

Složky A a B se smísí v objem. poměru 10 : 0,7, mícháním se získá vodná nátěrová disperze s obsahem 0,2 % hmot. dvojchromanu amonného, vztaženo na obsah sušiny.

Základní nátěrová vrstva se vytvoří máčením. Po jejím zaschnutí během 30 minut při teplotě 70 °C se na povrch nastříká vrstva ze samotné složky A. Po 30 minutách zasychání při teplotě 25 °C se celý systém vypálí při 130 °C po dobu 30 minut.

Příklad 6

Povrchová úprava silně zrezivělých povrchů trvale vystavených teplotám od 50 do 250 °C

Základní nátěr se provede nátěrovou hmotou podle příkladu 1 při teplotě 50 až 70 °C. Po zaschnutí se povrch opatří druhým nátěrem při uvedené teplotě, a to nátěrovou hmotou vzniklou smísením složek A a B podle příkladu 1 v objem. poměru 100 : 5.

Po 3 letech nejeví upravený povrch známky postupující koroze.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob antikorozií úpravy povrchu železa, hliníku a hliníkových slitin, zejména povrchu čerstvých svárů, vodou ředitelnými nátěrovými hmotami s obsahem antikoroziích přísad, aditiv a případně plniv, vyznačující se tím, že na povrch kovu se nanese při teplotě 15 až 100 °C, s výhodou 70 až 90 °C, 10 až 60% vodná disperze filmotvorných syntetických pryskyřic, zejména ze skupiny zahrnující epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxidovém ekvivalentu 0,095 až 0,55 molu/100 g, epoxysteru s olejovou délkou 35 až 50 na bázi epoxidových pryskyřic dianového typu a nenasycených monokarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 12 až 18 a etherifikované melaminformaldehydové pryskyřice, s výhodou s obsahem 20 až 50 % hmot. butoxyskupin, a/nebo syntetických polymerů s volnými skupinami karboxylovými, popřípadě zčásti nebo zcela převedenými do formy amonné soli, a/nebo hydroxylovými a/nebo epoxidovými, zejména ze skupiny zahrnující homopolymery nebo kopolymery kyseliny akrylové a methakrylové a kopolymery těchto kyselin s jejich alkylestery o počtu uhlíkových atomů v alkylové skupině 2 až 8 a případně s dalšími vinylickými monomery, především se styrenem, přičemž tato disperze dále obsahuje 0,1 až 7 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, chromanu a/nebo dvojchromanu amonného, 0,1 až 7 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, neionogenního a/nebo anionaktivního tenzidu a popřípadě až 50 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, organických rozpouštědel typu alifatických alkoholů s počtem uhlíkových atomů 2 až 4, od nich odvozených esterů kyseliny octové, ethyl- a butylglykoetherů a xylenu, až 110 % mol., vztaženo na obsah volných epoxidových skupin filmotvorné složky, polyalkylenpolyaminů s počtem dusíkových atomů 3 až 5 a uhlíkových atomů v alkylenevých skupinách 2 až 3 nebo aminoamidů odvozených od těchto polyaminů a alifatických karboxylových kyselin

s počtem uhlíkových atomů 16 až 18, až 1 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, koloidních stabilizátorů na bázi kopolymerů kyseliny akrylové a methakrylové o číse kyselosti 200 až 500 mg KOH/g a až 100 % hmot., vztaženo na obsah filmotvorné složky, práškových minerálních plniv, s výhodou s částicemi lístkového tvaru, a nanesený povlak se nechá zaschnout a/nebo se vypálí působením teploty 50 až 400 °C, s výhodou přímým plamenem.