

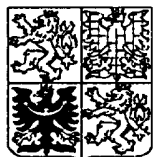
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 442

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1618-93**

(22) Přihlášeno: **06. 08. 93**

(30) Právo přednosti:
06. 08. 92 IT 92MI/1946

(40) Zveřejněno: **15. 02. 95**
(Věstník č. 2/95)

(47) Uděleno: **10. 06. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 23 G 1/08

C 23 G 1/02

(73) Majitel patentu:

NOVAMAX ITB S.R.L., Milano, IT;

(72) Původce vynálezu:

Bianchi Marco, Milano, IT;

(74) Zástupce:

**Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha
1, 11000;**

(54) Název vynálezu:

Způsob moření nekorodující oceli

(57) Anotace:

Moření a pasivace nekorodující oceli spočívá v tom, že zpracováváný materiál je vložen do lázně udržované při teplotě v rozmezí od 30 °C do 70 °C, tvořené vodným roztokem obsahujícím nejméně 150 g/l kyseliny sírové H₂SO₄, nejméně 15 g/l železitých iontů Fe³⁺, nejméně 40 g/l kyseliny fluorovodíkové HF, 1 až 20 g/l peroxidu vodíku H₂O₂, stabilizátory, emulgátory, smáčedla, leštící prostředky a inhibitory působení kyselin, a do lázně se kontinuálně přivádí vzduch a stabilizovaný peroxid vodíku H₂O₂ v množství nastaveném tak, aby oxidační-redukční potenciál byl udržován na hodnotách ≥ 250 mV.

CZ 285 442 B6

Způsob moření nekorodující oceli

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu moření a pasivace nekorodující oceli bez použití kyseliny dusičné.

Dosavadní stav techniky

10

Během výrobního procesu jsou železné a ocelové průmyslové výrobky při válcování za tepla nebo polotovary při tepelném zpracování, jako je například žihání, potaženy slabší či silnější oxidační vrstvou. Aby finální výrobky měly lesklý a hladký povrch, je třeba oxidační vrstvu zcela odstranit. To je dosaženo známým procesem moření obvykle využívajícím anorganické kyseliny, jako je kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina fluo-
 15 vodíková, buď jednotlivě, nebo jako směsi. Při běžně užívaných průmyslových procesech je moření nekorodující oceli obvykle zcela výlučně založeno na použití směsi kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové. Patřičné koncentrace kyselin závisí na typu zařízení, na druhu mořené oceli a na tvaru vyráběného výrobku. Ačkoliv je tento způsob ekonomicky doveden k vynikajícím
 20 výsledkům, skrývá velmi vážné ekologické problémy, které jsou způsobeny použitím kyseliny dusičné. Tak na jedné straně unikají velmi znečišťující páry oxidu dusíku se základním vzorcem NO_x , které jsou velmi agresivní vůči kovovým i nekovovým materiálům se kterými přijdou do styku, a na druhé straně je zde mycí voda a spotřebované mořicí lázně s vysokými koncentracemi dusičnanů. Oba typy znečištění vyžadují úpravy před svou likvidací. Odstranění
 25 NO_x ze vzduchu a dusičnanů z mořicích lázní zahrnuje obrovské nároky na zařízení a vysoké operační náklady bez jistoty, že bude dosaženo souladu s platnými předpisy. To znamená, že výsledné náklady na průmyslové zařízení často překračují únosnou míru. Mořicí metoda nevyžadující použití kyseliny dusičné je proto žádána průmyslem a různé návrhy v tomto smyslu jsou světoznámé zvláště v posledních deseti letech.

30

Dále je uvedena technická literatura a udělené patenty, které se týkají mořicích metod, nahrazujících tradiční mořicí proces nekorodující oceli založený na použití $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, nevyužívajících kyselinu dusičnou.

35

A) Patentový spis JP 50071524 ze 13.6. 1975 (Derwent abstract číslo 76-78076X/42) popisující použití kyseliny chlorovodíkové a chloridu železitého při 70 °C a době zpracování 20 minut.

40

B) Japonské patentové spisy JP 55018552 z 8. února 1980 (Derwent Abstr. č. 80-21157C/12) a JP 55050468 ze 12. dubna 1980 (Derwent Abstr. č. 80-37402C/21) popisují následující tři stupně:

(1) počáteční odstranění okují v kyselině sírové nebo chlorovodíkové

45

(2) ponoření v prvním případě do roztoku manganistanu draselného a anorganických kyselin (ne HF), ve druhém případě do roztoku dusičnanu železitého, síranu železitého a kyseliny persírové

(3) konečné čištění tlakem vody nebo ultrazvukem.

50

C) Patentový spis SE 8001911 ze 12.10.1981 (Derwent abstract číslo 81-94307D/51) zabývající se zpracováním v roztoku kyseliny sírové a peroxidu vodíku, v časovém roztoku od 1 do 120 minut (výhodný rozsah: 1 až 20 minut), v teplotním rozsahu od 10 °C do 90 °C (výhodný rozsah: 30 až 60 °C).

D) Patentový spis DD 244362 z 1.4.1987 (Derwent abstract číslo 87-228825/33) týkající se použití roztoku tvořeného kyselinou chromovou, sírovou, fluorovodíkovou a inhibitorem (hexamethylentetramin), lázeň je později neutralizovaná solemi vápníku a baria, teplotní rozsah je 15 až 30 °C.

5

E) Patentový spis DE 3937438 ze 30.8.1990 (Derwent abstract číslo 90-268965/36) zvláště využitelný při výrobě drátů a týkající se použití roztoku kyseliny fluorovodíkové s obsahem Fe^{3+} přidávaným ve formě fluoridového komplexu. Pak je roztok syčen plynem a/nebo okysličenou tekutinou, je podroben elektrolýze a tím se získá kyslík schopný oxidovat železo z dvojmocné na trojmocnou formu.

10

F) Patentový spis DE 3222532 z 22.12.1983 (Derwent abstract číslo 84-000662/01) se týká moření trubek nebo nádob z austenitické oceli. Vnitřní povrchy jsou upravovány při 15 až 30 °C roztokem složeným z kyseliny fluorovodíkové (peroxidu vodíku nebo stabilizovaným perboritanem sodným nebo organickými peroxidy všeobecně) a vnější povrchy jsou mořeny pastami složenými z kyseliny fluorovodíkové, peroxidů a plniva (carboxymethylcelulóza). Pasty musí být odstraněny neutralizací solí vápníku, zatímco peroxidy jsou odstraněny buď katalýzou, nebo ohřevem.

15

G) Patentový spis GB (Tokai Denka Kogyo) 2000196 se týká použití mořicí lázně obsahující síran železitý a kyselinu fluorovodíkovou. Kyselina sírová a peroxid vodíku jsou kontinuálně přidávány v molárním poměru 1:1, aby byla udržena adekvátní koncentrace železitých iontů. Patentové nároky se týkají způsobu řízení moření kontinuální kontrolou oxidačně-redukčního potenciálu a jeho udržováním ≥ 300 mV pomocí řízeného plnění $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.

25

H) Dva velmi podobné patentové spisy EP 188975 s prioritou 22.1.1985 a EP 236354 (WO 87/01739) s prioritou 19.9.1985 se týkají použití mořicího roztoku, složeného z kyseliny fluorovodíkové (5–50 g/l) a trivalentních železitých iontů přidávaných jako fluoridové komplexy, kontinuálně syčeného vzduchem a kyslíkem. Časový rozsah úpravy: 30 sekund až 5 minut, teplotní rozsah 10 °C až 70 °C. Je doporučena nepřetržitá kontrola oxidačně-redukčního potenciálu, který by měl být v rozmezí -200 až 800 mV v případě prvního patentu a 100 až 300 mV pro druhý patent. Jestliže je nutné zvýšit potenciál, je přidáno oxidační činidlo, jako je manganistan draselný nebo peroxid vodíku. Všechny mořicí testy byly provedeny pouze na plechu.

30

35

Nakonec jsou zde dva patenty týkající se možnosti zbavit se nebo minimalizovat tvorbu oxidů dusíku NO_x v lázních užívajících kyselinu dusičnou, pomocí přidání vhodných oxidačních činidel do mořicí lázně, starší patentový spis JP 58110682 z 1.7.1983 (Derwent abstract číslo 83-731743/32) se týká použití peroxidu vodíku, novější patentový spis SE 83 5648 z 15.4.1985 s právem přednosti 14.10.1983 (Derwent abstract číslo 85-176174/29) se týká použití peroxidu vodíku a/nebo, jako alternativy, močoviny.

40

Nicméně přes tento prudký nárůst patentů, je tradiční způsob založený na použití kyseliny dusičné a fluorovodíkové stále masivně používán a žádná z dosud navržených alternativ popsaných výše není aplikována v průmyslu.

45

Podstata vynálezu

Podstata způsobu moření nekorodující oceli spočívá podle vynálezu v tom, že zpracovávaný materiál je vložen do lázně udržované na teplotě v rozmezí od 30 do 70 °C s následujícím složením:

50

- a) nejméně 150 g/l H_2SO_4
- b) nejméně 15 g/l Fe^{3+}
- 5 c) nejméně 40 g/l HF
- d) 1 až 20 g/l H_2O_2 s koncentrací 35 % hmotnostních přidány se známými stabilizátory
- 10 e) příměsí skupiny neionogenních povrchově aktivních činidel jako emulgátory, smáčedla, leštící prostředky a inhibitory působením kyselosti v množství přibližně 1 g/l celkem, a

do lázně se kontinuálně přivádí:

- 15 - proud vzduchu nejméně 3 m³/h/m³ lázně, který je difuzně rozváděn do tekuté hmoty,
- stabilizovaný H_2O_2 s koncentrací 35 % hmotnostních v množství v rozsahu od 0,3 do 2 g/l, nastaveném tak, aby oxidačně-redukční potenciál byl udržován nejméně na 250 mV,
- 20 - v případě potřeby další podíl složek a), c) a e) pro udržení úrovně optimálních koncentrací v lázni a pH lázně rovného maximálně 2.

Výhodné provedení způsobu spočívá v tom, že mořicí lázeň je nastavena na oxidační potenciál nejméně 350 mV od začátku postupu pro zajištění přiměřené pasivace mořeného materiálu.

- 25 Další výhodné provedení lze uskutečnit tak, že ionty Fe^{3+} jsou uvedeny do počáteční lázně ve formě síranu železitého a také, že je použit H_2O_2 stabilizovaný acetyl-p-phenetidinem.

- 30 Ještě další výhodné provedení lze provést tak, že jako inhibitoru působení kyselin je použito aniontové fluorované povrchově aktivační činidlo nebo že jako inhibitoru působení kyselin je použito neionogenní povrchově aktivní činidlo na bázi skupiny polyethoxylovaných alkanolových derivátů obsahujících nejméně 10 atomů uhlíku.

- 35 Podle dalšího výhodného provedení se před uložením materiálu do lázně předběžně částečně odstraní oxidy mechanickým způsobem.

Způsob se s výhodou provádí tak, že se přidáváním složek pH v průběhu postupu udržuje v rozmezí 0 až 1.

- 40 O způsobu, který je předmětem uvedeného vynálezu, lze prohlásit, po vynikajících výsledcích mnohaměsíčního provozu v komerčních zařízeních, že významně překonává všechny dřívější metody. Ve srovnání s takovými metodami vynález prohlubuje některé z jejich zajímavých principů, které přivádí do souladu a racionalizuje je podle vyčerpávajícího schématu společně s množstvím prvků úplně nového charakteru.

- 45 Způsob je založen na použití mořicí lázně obsahující ionty železa, H_2SO_4 , HF, H_2O_2 a konvenční příměsí, jako jsou smáčedla, emulgátory, leštící činidla, inhibitory. Do lázně je nepřetržitě vháněn silný proud vzduchu. Rozsah operačních teplot je obvykle od 30 °C do 70 °C, jejich hodnota závisí na typu zařízení. V této souvislosti má základní význam možnost provedení 50 mechanického odokujení před chemickým mořením. Základní podoba způsobu je popsána níže.

Obsah anorganických kyselin v lázni

Pro mořicí lázeň se připraví roztok s následujícím složením: nejméně 150 g/l H_2SO_4 , s výhodou 170 g/l, a nejméně 40 g/l HF, s výhodou 50 g/l. Několik funkcí obou kyselin:

- 5 mezi nejdůležitější patří udržení pH pod 1.5 nejlépe v rozmezí od 0 do 1 a odstranění oxidů z povrchu oceli během tepelné úpravy. Kyselina fluorovodíková je určena ke komplexaci iontů Fe^{3+} a Cr^{3+} v co největší možné míře a depasivaci oxidovaného přivedením elektrodového potenciálu k aktivní a/nebo aktivní/pasivní oblasti rozpouštění (viz dále). Při nepřítomnosti
10 kyseliny fluorovodíkové potenciál vzrůstá až do stálé pasivity materiálu a moření prakticky neprobíhá.

Kyselina sírová, kromě přispívání k celkové a volné kyselosti roztoku, vytváří podobný pasivační účinek jako kyselina dusičná.

- 15 Poněvadž během moření obsah těchto dvou kyselin a zvláště kyseliny fluorovodíkové klesá, jejich periodické doplňování musí být zajištěno jako funkce analýzy lázně (určení volné kyselosti a fluoridových iontů), jak je vysvětleno na příkladech níže.

20 Obsah iontů Fe^{3+} v lázni

- Mořicí lázeň obsahuje více než 15 g/l železitých iontů, přidaných do lázně jako síran železitý při její přípravě. Funkcí těchto iontů je nahradit kyselinu dusičnou jako oxidační činidlo, podle
25 reakce $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$ podporované stavem pH v lázni. Během pracovního cyklu musí být nepřetržitě sledovány vhodné podmínky udržení nejméně 55 % z celkového množství rozpuštěného železa v lázni ve formě Fe^{3+} .

- Oxidace iontů Fe^{2+} na Fe^{3+} během procesu, udržuje koncentraci Fe^{3+} nad uvedeným minimem a je zajišťována mechanicko-chemickým působením proudu vzduchu vháněného do lázně
30 a H_2O_2 nepřetržitě přidávaného do lázně v malých množstvích.

Nepřetržitě přidávání stabilizovaného peroxidu vodíku

- Netřeba říkat, že pro udržení nízkých nákladů je nutné použít tak málo peroxidu vodíku jak jen je
35 možné. Z tohoto důvodu je velmi důležité použít peroxid vodíku se známým stabilizátorem schopným zabránit nebo alespoň významně snížit rozklad peroxidu při následujících podmínkách: teplota až do 70 °C, silně kyselé pH lázně, obsah železa dokonce převyšující 100 g/l, přítomnost iontů přechodných kovů jako je Ni a Cr, které jsou známými destabilizátory. Zvláště vhodný stabilizátor je prodáván firmou Interlox (Solway) s ochrannou známkou Interlox S 333
40 nebo Interlox S 333C, který může být odstraněn ze spotřebovaných roztoků obvyklými chemickými a fyzikálními metodami a který neobsahuje znečišťující látky. Účinnost stabilizátoru je vyjádřena v grafech na obr. 1 až obr. 4, znázorňující index stability H_2O_2 při různých operačních podmínkách, teplotě a obsahu iontů železa.

- 45 Použitím náležitě stabilizovaného H_2O_2 v kombinaci s vháněním vzduchu do lázně je umožněno rozvinout proces založený na použití H_2O_2 , který je ekonomičtější a výhodnější než mohou nabídnout všechny ostatní známé procesy.

- 50 Mořicí lázeň je připravována se základním množstvím H_2O_2 (koncentrace 35 % hmotnostních, komerční výrobek) v rozmezí od 1 do 20 g/l, nejlépe od 2 do 5 g/l. V průběhu moření je neustálé doplňování H_2O_2 regulováno podle typu moření oceli, podle povrchu výrobku (nebo polotovaru) a podle množství a kvality nečistot způsobených žháním nebo válcováním za tepla. Přidávání H_2O_2 během pracovního cyklu je podstatně přizpůsobeno přednastavenému oxidačnímu

potenciálu lázně, který je udržován na přednastavené hodnotě kombinovaným působením H_2O_2 a vháněného vzduchu.

Kontinuální vhánění vzduchu

5

Během moření je do lázně kontinuálně vháněn proud vzduchu v množství nejméně $3 \text{ m}^3/\text{m}^3$ lázně za hodinu moření. Proud vzduchu vpouštěný správnou rychlostí podporuje míchání lázně což je důležitá podmínka kvalitního moření. Míchání totiž neustále narušuje hraniční vrstvu lázně v blízkosti ošetřovaného povrchu, který je tak stále v přímém kontaktu s čerstvým mořicím roztokem.

10

Vhánění vzduchu ze dna nádoby skrz vrtané trubky nebo jiným vhodným způsobem zajišťuje vynikající mechanické promíchání a homogenizaci mořicí lázně.

15 Řízení oxidačně–redukčního potenciálu

Je známo, že chování nekorodující oceli ve směsi kyselin je charakterizováno polarizačními křivkami, které znázorňují aktivní, pasivní a transpasivní fáze v závislosti na hodnotě potenciálu. (viz obr. 5)

20

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 až obr. 4 znázorňují grafy účinnosti stabilizátoru.

25

Na obr. 5 je typická polarizační křivka nekorodující oceli v kyselém roztoku zbaveném plynů.

Na obr. 6 je znázorněn vliv chromu na polarizační křivku.

30 Na obr. 7 je polarizační křivka oxidované Cr oceli.

Obr. 5

Představuje typickou polarizační křivku nekorodující oceli v kyselém roztoku zbaveném plynů.

35

EO_2, EH_2 – rovnovážné potenciály vývojových reakcí O a H

E_p – kritický pasivační potenciál

E_{pc} – celkový pasivační potenciál

E_o – volná koroze nebo nulový vnější proudový potenciál

E_M – rovnovážný stav rozpouštěcí reakce legované anody

40

E_T – transpasivační potenciál

a) anodické rozpouštění s vyvíjením H_2

b) anodické rozpouštění bez vyvíjení H_2

45 Obr. 6

Vliv chromu na polarizační křivku:

proudová hustota (osa souřadnic) na kritický pasivační potenciál (osa pořadnic)

50

a) dostatečné množství Cr

b) méně než dostatečné množství Cr

c) výrazně nedostatečné množství Cr

Obr. 7

Polarizační křivka oxidované Cr oceli

- 5 a) maximum základní slitiny
b) maximum dechromované slitiny

Typická křivka z obrázku 5 je pro ocel obvyklého složení a hlavně pro ocel s obsahem chromu umožňujícím dosáhnout pasivity (Cr > 12 %).

- 10 Nižší obsah chromu mění polarizační křivka podle obr. 6, zejména zmenšuje pasivní oblast a zvyšuje proudovou hustotu v oblasti pasivity a kritický pasivační potenciál.

- 15 Mořicí metoda podle vynálezu se zabývá také těmi typy nekorodující oceli, u kterých se při válcování za tepla tvoří okuje nebo při žhání vzniká oxidační vrstva. Takové oceli vždy vykazují slabší nebo silnější vrstvu dechromované slitiny, to jest s menším obsahem chromu než je u základního složení.

- 20 Polarizační křivka oceli vždy znázorňuje trend vyznačený na obr. 7, kde maximum dechromované slitiny je více či méně jasně zřetelné.

- 25 Aby bylo zaručeno, že během moření jsou odstraňovány okuje a dechromovaná slitina a je obnovována maximální pasivita povrchu, lázeň musí být pod ustálenými řídicími podmínkami. To znamená, že operační oxidačně–redukční potenciál musí být nastaven tak, že během každého mořicího kroku zůstane v rozsahu, kde rychlost anodického rozpouštění dechromované slitiny je nejvyšší, ve srovnání se základní slitinou (vyšrafovaná oblast, obr. 7). Je možné přednastavit tento rozsah jako funkci typu oceli, po odstranění dechromované slitiny, při garanci základní pasivace kovového materiálu.

- 30 Během moření, se vzrůstem koncentrace dvojmocných iontů železa v lázni, klesá oxidačně redukční potenciál, ale přidávání peroxidu vodíku a vzduchu udržuje oxidačně–redukční potenciál na optimální hodnotě, obvykle vyšší než 300 mV, někdy překračující 350 mV. Při aplikacích nikdy není překročena hodnota 800 mV. V případě specifického zpracování oceli, a jestliže následující pasivační fáze bude v samostatné lázni, může mít potenciál mořicí lázně
35 nižší hodnotu, ale v žádném případě ne nižší než 250 mV.

Stálé řízení potenciálu zajišťuje nejen kvalitní moření oceli, ale také tvorbu pasivní vrstvy na oceli.

- 40 Testy v komerčním měřítku ukazují možnost získání hladkého a lesklého povrchu zbaveného všech korozních jevů způsobených například důlkovou korozí, opálením nebo nadměrným mořením.

- 45 Během operací s mořicí lázní nebo v případě náhodného přerušení práce, stačí zajistit minimální vhánění vzduchu pro udržení optimálních hodnot oxidačně–redukčního potenciálu. Takto je možné nechat ocel ponořenou v roztoku dokonce hodiny bez nebezpečí chemického působení.

Příměsi obsažené v lázni

- 50 Při přípravě mořicí lázně podle vynálezu, jsou obvykle užívány příměsami: neionogenní povrchově aktivní činidla působící jako smáčedla, emulgátory, lešticí činidla a inhibitory působení kyselin. Celkové množství příměsí je přibližně 1 g/l lázně. Díky synergickému působení zlepšují a podporují příměsi moření. Zvláště vhodnými příměsami jsou perfluorovaná

aniontová povrchově aktivní činidla a neionogenní povrchově aktivní činidla ze skupiny polyethoxylovaných alkanolových derivátů s obsahem 10 nebo více atomů C. Účinné inhibitory zajišťují základní ochranu kovu, výrazně redukuje ztráty a jsou vysoce efektivní zvláště v případě dávkové výroby vyžadující dlouhé časy moření (pruty, trubky, tyče).

5

Tabulka 1 uvedená níže uvádí příklad výsledků srovnávacích testů pro určení hmotnostních ztrát při tradičním způsobu založeném na použití HNO_3 a HF oproti způsobu podle vynálezu.

10 Tabulka 1

Srovnávací testy pro určení hmotnostních ztrát při tradičním způsobu a při způsobu podle vynálezu.

Testovaný materiál (nezoxidovaný)	Čas zpracování min	Váhové ztráty při 50 °C, g/m ²	
		53% HNO_3 = 20 % 40% HF = 10 %	Metoda podle vynálezu (+)
AISI 316 prut	60	22.5	3.6
	120	29.0	6.3
AISI 304 prut	60	28.0	6.5
AISI 430 prut	90	286.6	110.9
AISI 316 1. plech	90	462.5	89.9
AISI 316 2. plech	60	162.7	55.7
	120	267.5	102.2
AISI 304 plech	60	83.2	32.5
	120	137.0	68.5

15

+) Lázeň byla připravena následovně: H_2SO_4 150 g/l; HF 50 g/l; Fe^{3+} 15 g/l; potenciál: 700 mV (počáteční); stabilizovaný H_2O_2 (35 % hmotnostních) 5 g/l, příměsi 1 g/l.

20

Příměsi přítomné v lázni, zvláště inhibitory působení kyselin, nebrání působení proti oxidům zapříčiněným tepelným zpracováním, proto neomezují kinetiku moření. To dokazují například výsledky testů provedených na AISI 304 brokovaných ocelových plechů, které uvádí tabulka 2.

25 Tabulka 2

Testy pro určení účinků inhibitorů působení kyselin

30

Test A)

Testovací podmínky

T °C = 50 °C; čas zpracování = 3 min,
množství inhibitoru (1) : 0.5 g/l

Test B)

jako v A), ale při absenci smáčedel a inhibitorů.

Získané výsledky

– AISI 304 zoxidovaná během žhání, působení proti oxidům:

5 Test A) = 26.0 g/m²

 Test B) = 25.5 g/m²

– AISI 304 s minimálním zoxidováním během žhání, působení přímo na kov:

10 Test A) = 4.0 g/m²

 Test B) = 6.0 g/m²

(1) neionogenní povrchově aktivní činidlo na bázi skupiny ethoxylovaných mastných alkoholů.

Výhody použití vynálezu

15

Absence nečistot: způsob podle vynálezu minimalizuje nebo dokonce zabraňuje tvorbě nečistot a kalů. Z toho vyplývají další výhody.

20 Tato výhoda je také způsobena přiměřenou koncentrací HF během pracovního cyklu a řízením koncentrace iontů Fe²⁺ snadno a vhodně oxidovaných na ionty Fe³⁺. Na rozdíl od nečistot a kalů, vytvořených použitím tradiční lázně z kyselin dusičné a fluorovodíkové, je nečistot a kalů vzniklých při způsobu zpracování podle vynálezu mnohem méně a jsou ve formě nazelenalého kalu, který je drobný a nekoherentní v suchém stavu a nejeví snahu hromadit se a zcelovat do velkých krystalů, a lze jej tedy snadno odstranit.

25

Možnost automatického řízení

30 Způsob podle vynálezu lze vždy ovládat automatickým řízením, které kontinuálně měří množství mořících materiálů a stabilizovaného peroxidu vodíku, nezbytných pro udržení správných operačních parametrů určených analyticky (volná a celková kyselost, obsah volných fluoridových iontů, obsah iontů železa, oxidačně–redukční potenciál). Použití automatického řízení nabízí následující výhody vzhledem k bezpečnosti a prostředí: aktuálnější a rychlejší nastavování parametrů procesu, není riziko znečištění, není riziko ztrát a množství odpadních produktů je menší; stálá kvalita moření díky absenci chodu naprázdno, přesnému řízení a vzorkovací frekvenci; snížení nákladů snížením množství standardních materiálů a vyloučením labora-
35 torních testů.

40 Způsob podle vynálezu je vhodný pro jakékoliv existující komerční zařízení vyrábějící nekoro-
dující ocel, protože požadované úpravy jsou velmi prosté. Navíc je vhodný pro zpracování
finálních výrobků nebo polotovarů jakéhokoliv typu od drátu po prut, od pásků po plechy
a trubky. Díky operačním parametrům (teplota, čas, koncentrace) je velmi variabilní bez újmy na
kvalitu výsledků.

45 Typický příklad všestrannosti je reprezentován kontinuální aplikací na válcovací jednotce:
pouhou změnou pracovního potenciálu může být proces použit během jediné mořící fáze
(v případě oceli válcované za tepla), když je vyžadováno pouze očištění a dechromizace
povrchové vrstvy, a také během fází, kdy ocel prochází konečnou pasivací (v případě oceli
válcované za studena).

50 Následující příklady jsou uvedeny pro ilustraci možností použití způsobu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 – Investiční celek produkce prutů

5

Více než 12 000 tun oceli ve formě prutů a profilů z nekorodující austenitické oceli (AISI 303, AISI 304, AISI 416, AISI 420) bylo zpracováno s kapacitou větší než 1000 t/měsíc. Austenitická ocel byla zpracována v základní válcované formě, zatímco martensitická a feritická ocel byly zpracovávány také v částečně obrobené nebo hrubě opískované formě. Moření podle vynálezu bylo provedeno v šesti nádobách vyložených mopenem, každá o kapacitě 8–9 m³.

10

Podmínky moření pro austenitickou ocel byly podle tabulky 3, pro martensitickou a feritickou ocel podle tabulky 4.

15

V obou případech byly časy zpracování funkcí množství a kvality odstraňovaných oxidů vzniklých tepelným zpracováním v žíhací peci. Po opuštění mořicí lázně, byla ocel omyta tlakovou vodou.

20

Tabulka 3

Moření austenitické oceli (série 300)

25

– Teplota	30–35 °C
– Čas zpracování	AISI 303 = 60 – 120 min AISI 304 = 40 – 50 min AISI 316 = 40 – 50 min

30

– Složení lázně	150 g/l H ₂ SO ₄ 50 g/l HF 15 g/l Fe ³⁺
-----------------	--

vzduch = kontinuálně vháněn

35

Tabulka 4

Moření martensitické a feritické oceli (série 400)

40

– Teplota	30–35 °C
– Částečně opracovaná ocel	moření v lázni s volnou kyselostí udržovanou rozhodně níže než vyžadovaly série 300.

45

Čas zpracování: 30–60 min

– Hrubě opískovaná ocel	moření ve dvou krocích: A) lázeň kyseliny sírové pro odstranění jemného černého povrchového prachu. Čas zpracování: 15–20 min
-------------------------	---

50

B) mořicí lázeň jako pro případ sérií 300.
Čas zpracování: 3–10 min

Byl použit peroxid vodíku 130 vol. (35 % hmotn.).

Jako stabilizátor peroxidu vodíku byl použit Interlox S 333C vyrobený firmou Interlox.

5

Přísady sestávaly z neionogenních povrchově aktivních činidel a inhibitorů působení kyselin známých typů pro mořící lázně (fluorované komplexy a ethoxylované alkoholy).

10

Počáteční oxidačně–redukční potenciál byl přibližně 700 mV. Plnění lázně sestávalo z neustálého přidávání stabilizovaného peroxidu vodíku v množství 1 g/l za hodinu moření a občasného přidání H_2SO_4 , HF a již zmíněných přísad v závislosti na výsledcích analytických testů.

15

Rychlost nepřetržitého přísunu vzduchu byla přibližně 30 m³/h do každé nádoby. Výsledná kinetika moření je srovnatelná, někdy dokonce vyšší, než dosažená při tradičním způsobu založeném na použití kyselin dusičné a fluorovodíkové, který se dříve na zařízení používal.

Oxidačně–redukční potenciál byl stále udržován vyšší než 300 mV (nejlépe mezi 350 a 450 mV) čímž bylo dosaženo vynikajícího konečného povrchu zpracovávané oceli.

20

Životnost náplně každé nádoby, před částečným znovunaplněním, vzrostla v průměru o 50 až 70 %, protože množství zpracovaného materiálu v nádobě se zvýšilo od 150 do 250 tun, z toho vyplývá vzrůst produktivity překračující 60 %.

25

Celkový obsah železa při výměně lázně byl přibližně 100 g/l Fe^{3+} a Fe^{2+} v součtu, respektive 60 g/l Fe^{3+} a 40 g/l Fe^{2+} . V žádném případě nevykazoval materiál povrchové korozivní poškození nebo příznaky spálení.

30

Tvorba sraženin byla absolutně zanedbatelná a netvořily se žádné krystaly síranu železnatého nebo fluorových komplexů. Spotřeba H_2O_2 (35 % hmotn.) byla 7.2 kg/t zpracovávaného materiálu.

Příklad 2 – Investiční celek kontinuální výroby plechu

35

Nepřetržité zpracování bylo prováděno čtyři měsíce v komerční kontinuální výrobě plechů.

Příklad 2.1

40

Zařízení má dvě válcovací stolice pro válcování za tepla. Zpracovává se austenitická, martensitická a feritická nekorodující ocel. Podmínky moření jsou tedy funkcí typu zpracovávané oceli a jejího fyzikálního stavu zejména zda ocel byla mechanicky zbavena okují. Navíc, protože zařízení je určeno pro válcování za tepla, je prvním úkolem moření odstranění nečistot a dechromované slitiny dříve než je provedena finální pasivace oceli. Podmínky moření jsou uvedeny v následujících tabulkách:

45

Tabulka a

Austenitická ocel, série	300 – brokovaná	
	1. nádoba	2. nádoba
Teplota, °C	≤ 55	≤ 55
H ₂ SO ₄ , g/l	80–100	80–100
Fe ³⁺ , g/l	30–50	30–50
Volný F ⁻ , g/l	25–35	25–35
Oxidačně-redukční potenciál E, mV	300–320	300–320

5 Tabulka b

Austenitická ocel, série	300 – brokovaná	
	1. nádoba	2. nádoba
Teplota, °C	70–75	70–75
H ₂ SO ₄ , g/l	80–100	80–100
Fe ³⁺ , g/l	40–80	40–80
Volný F ⁻ , g/l	> 35	> 35
Oxidačně-redukční potenciál E, mV	≥ 460	≥ 460

Tabulka c

10

Feritická nebo martensitická ocel, série	400 – brokovaná	
	1. nádoba	2. nádoba
Teplota, °C	40–45	místnosti
H ₂ SO ₄ , g/l	30–50 ⁺	< 10
Fe ³⁺ , g/l	30–50	< 2
Volný F ⁻ , g/l	15–20 ⁺⁺	< 5
Oxidačně-redukční potenciál E, mV	300–360	> 600

⁺ AISI 409, 15–20⁺⁺ AISI 409, 8–12

- 15 Dvě mořicí nádoby měly každá obsah 25 m³. Rozsah času moření byl 60–90 s. Vzduch byl nepřetržitě vháněn do obou nádob rychlostí 50 m³/m³/h, zároveň byl do lázně nepřetržitě přiváděn peroxid vodíku stabilizovaný Interoxem S 333 C, kyseliny H₂SO₄, HF a různé příměsi zmíněné v příkladu 1. Množství oceli zpracované způsobem podle vynálezu překročilo 350 000 tun. Materiálu, který byl vrácen zpět do procesu, je méně než 1 % celkového
- 20 zpracovaného množství.

Spotřeba H₂O₂ (35 % hmotn.) je 2,3 kg/t zpracovávané oceli.

25 Příklad 2.2

Na druhém zařízení, určeném pro kontinuální výrobu plechů válcováním za studena, bylo zpracováno více než 100 000 tun oceli sérií 300 a sérií 400 za následujících podmínek.

1. nádoba: elektrolytické moření s H_2SO_4 po dobu 1 minuty při teplotě od 60 °C do 70 °C

2. nádoba: čas zpracování 1 minuta, při teplotě od 55 °C do 60 °C v lázni s následujícím složením:

5

150 g/l H_2SO_4

48 g/l HF

15 g/l Fe^{3+}

5 g/l H_2O_2 (35 % hmotn.)

10

2 g/l stabilizátoru H_2O_2 (Interox S 333 C)

1 g/l různých příměsí (dříve uvedených)

3. nádoba: čas zpracování 1 minuta při teplotě od 55 °C do 60 °C se stejnou lázní jako druhá nádoba.

15

Pracovní kapacita druhé a třetí nádoby je 17 m³ u každé z nich.

Během moření byl nepřetržitě vháněn vzduch do druhé a třetí nádoby rychlostí 40 m³/m³/h, zároveň byl do lázně nepřetržitě přidáván H_2O_2 (stabilizovaný podle popisu výše) a další složky (H_2SO_4 a HF) tak aby byly udrženy následující parametry.

20

Tabulka a

Austenitická ocel, série

300 – brokovaná

	2. nádoba	3. nádoba
Teplota, °C	60–65	60–65
H_2SO_4 , g/l	100–150	100–150
Fe^{3+} , g/l	20–60	15–50
Volný F ⁻ , g/l	20–30	20–30
Oxidačně–redukční potenciál E, mV	≥ 280	≥ 350

25

Tabulka b

Austenitická ocel, série

300 – nebrokovaná

	2. nádoba	3. nádoba
Teplota, °C	60–65	55–60
H_2SO_4 , g/l	100–150	100–150
Fe^{3+} , g/l	20–60	15–50
Volný F ⁻ , g/l	30–40	20–30
Oxidačně–redukční potenciál E, mV	≥ 280	≥ 450

Tabulka c

Feritická nebo martensitická ocel, série	400 – brokovaná	
	2. nádoba	3. nádoba
Teplota, °C	50–60	Místnosti
H ₂ SO ₄ , g/l	100–150	žádná
Fe ³⁺ , g/l	30–80	0–10
Volný F ⁻ , g/l	20–30	2–10
Oxidačně–redukční potenciál E, mV	250–280	500–600

5 Povrch plechů byl po skončení moření vždy hladší a lesklejší než zajišťoval tradiční proces (HF + HNO₃)

V tomto případě se také netvořila povrchová koroze a jevy způsobené nadměrným mořením.

10 Spotřeba H₂O₂ (35 % hmotn. je 2.2 kg/t zpracovávané oceli.

Příklad 3 – Investiční celek výroby trubek

15 Trubky z austenitické oceli série 300 vyráběné v komerčním měřítku jsou zpracovávány od září 1991 v mořicí lázni za podobných podmínek jako v příkladu 1.

Teplota je od 45 °C do 50 °C a čas moření se mění podle typu materiálu od 30 do 60 min.

20 Průběh moření a získané výsledky u více než 20 000 tun oceli jsou podobné jako v příkladu 1, to se týká spotřeby, chování, oxidačně–redukčního potenciálu, vlastností povrchu oceli, kinetiky procesu a konečně nepřítomnosti jakýchkoli korozivních jevů.

Shrnutí zkoušek v komerčním měřítku

25 Z předchozího popisu a příkladů je evidentní, že nový způsob moření a pasivace nekorodující oceli charakterizovaný specifickým složením lázně a řízením jejích vlastností, zvláště řízením oxidačně–redukčního potenciálu, během mořicího cyklu a nepřetržitým vháněním vzduchu, reprezentuje optimální řešení z hlediska technických výsledků a ekonomiky (v souvislosti s nízkou spotřebou H₂O₂) a ekologického problému souvisejícího s tradičním způsobem založeným na použití kyseliny dusičné.

30

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob moření nekorodující oceli, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zpracovaný materiál se vloží do lázně, udržované na teplotě v rozmezí od 30 do 70 °C, s následujícím složením:

10

a) nejméně 150 g/l H_2SO_4

b) nejméně 15 g/l Fe^{3+}

c) nejméně 40 g/l HF

15

d) 1 až 20 g/l H_2O_2 s koncentrací 35 % hmotnostních, přidaný se známými stabilizátory

e) příměsi skupiny neionogenních povrchově aktivních činidel jako emulgátory, smáčedla, lešticí prostředky a inhibitory působení kyselosti v množství přibližně 1 g/l celkem, a

20

do lázně se kontinuálně přivádí:

proud vzduchu nejméně 3 m³/h/m³ lázně, který se difuzně rozvádí do tekuté hmoty,

25

stabilizovaný H_2O_2 s koncentrací 35 % hmotnostních v množství v rozsahu od 0,3 do 2 g/l, nastaveném tak, aby oxidačně-redukční potenciál byl udržován nejméně na 250 mV,

v případě potřeby další podíl složek a), c) a e) pro udržení úrovně optimálních koncentrací v lázni a pH lázně rovného maximálně 2.

30

2. Způsob moření podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že mořicí lázeň se nastaví na oxidační potenciál nejméně 350 mV od začátku postupu pro zajištění přiměřené pasivace mořeného materiálu.

35

3. Způsob moření podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ionty Fe^{3+} se uvedou do počáteční lázně ve formě síranu železitého.

4. Způsob moření podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije H_2O_2 stabilizovaný acetyl-p-phenetidinem.

40

5. Způsob moření podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako inhibitoru působení kyselin se použije aniontové fluorované povrchově aktivní činidlo.

45

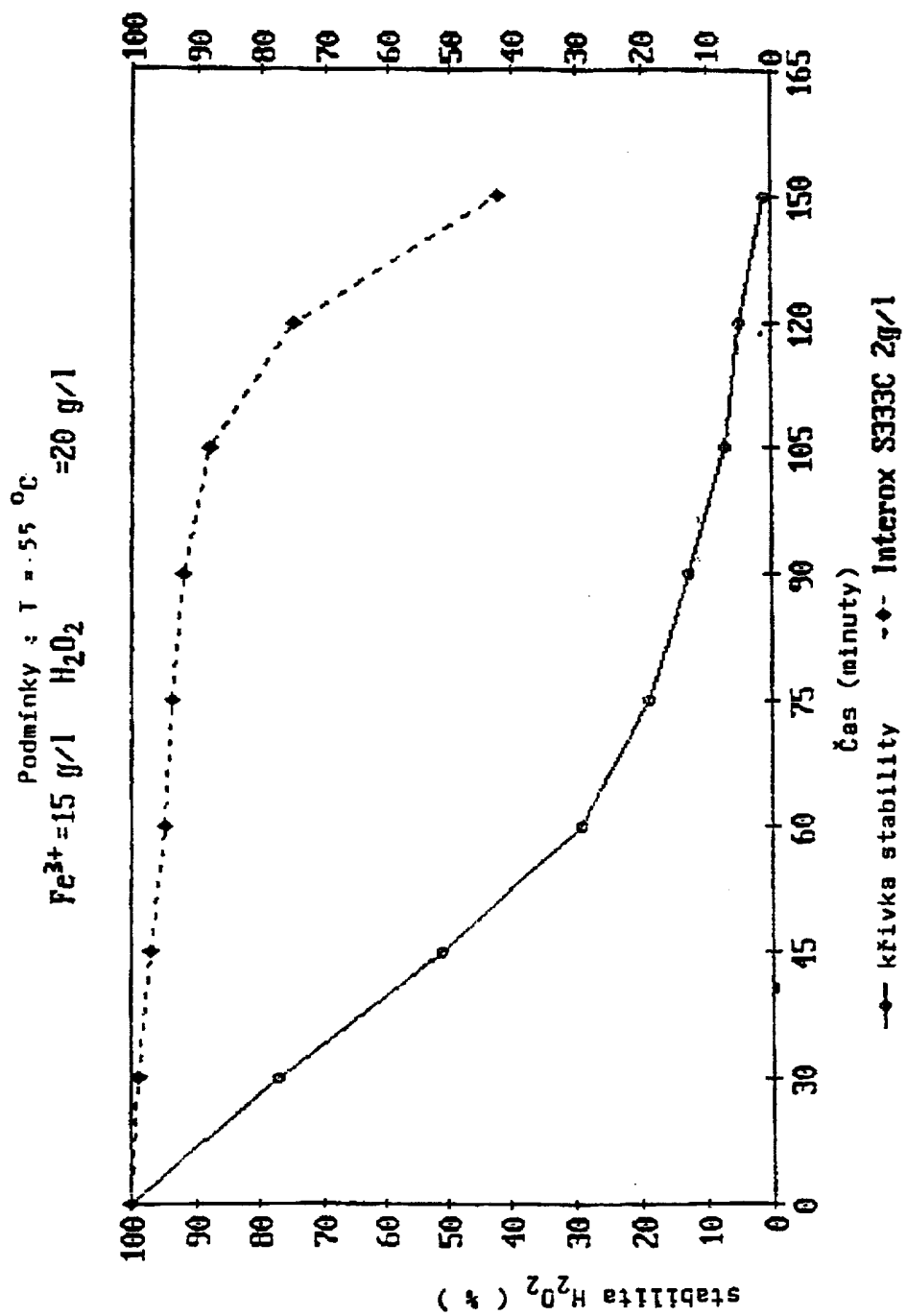
6. Způsob moření podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako inhibitoru působení kyselin se použije neionogenní povrchově aktivní činidlo na bázi skupiny polyethoxylovaných alkanolových derivátů obsahujících nejméně 10 atomů uhlíku.

7. Způsob moření podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se před uložením materiálu do lázně předběžně částečně odstraní oxidy mechanickým způsobem.

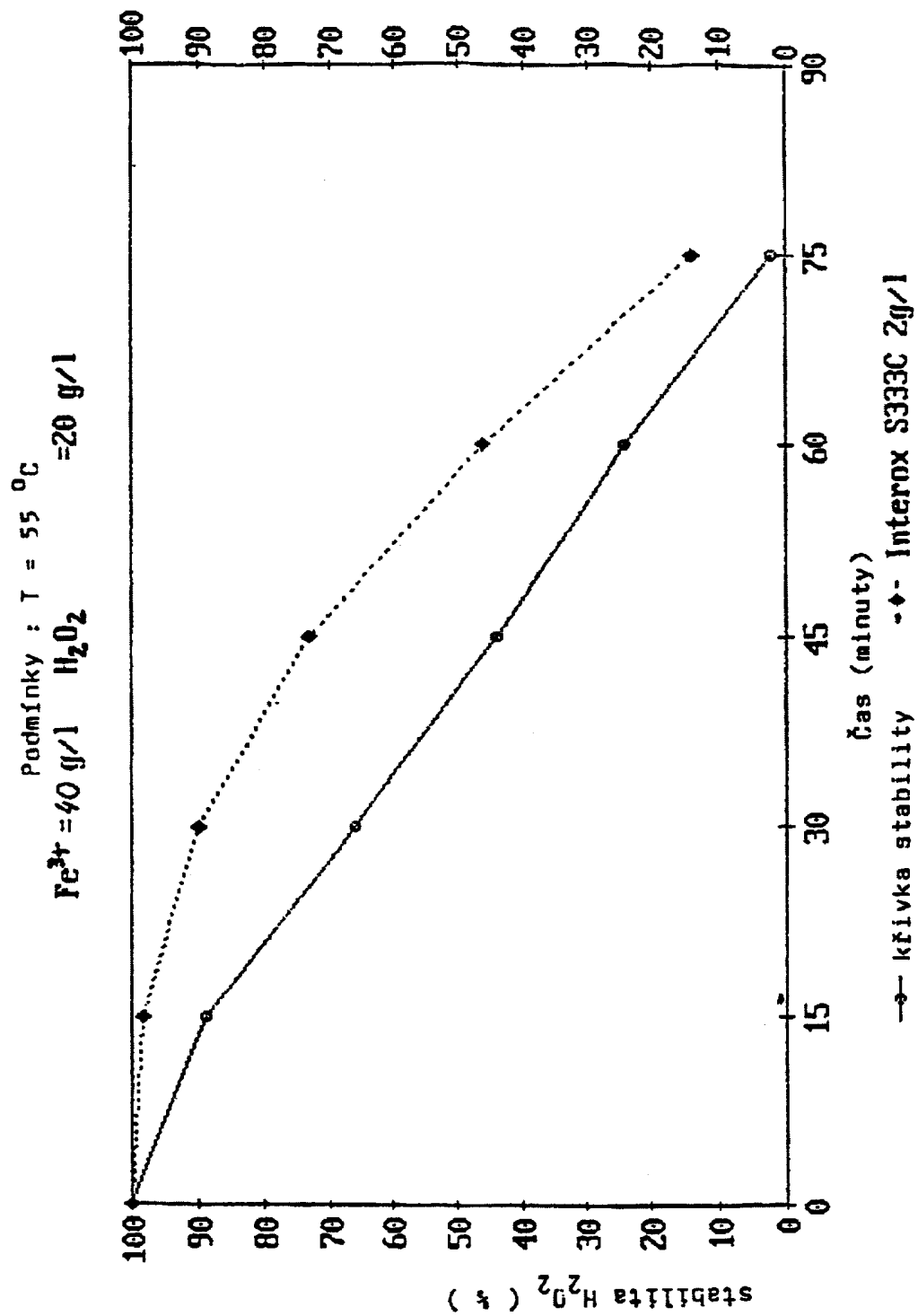
50

8. Způsob moření podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se přidáváním složek udržuje pH v průběhu postupu v rozmezí 0 až 1.

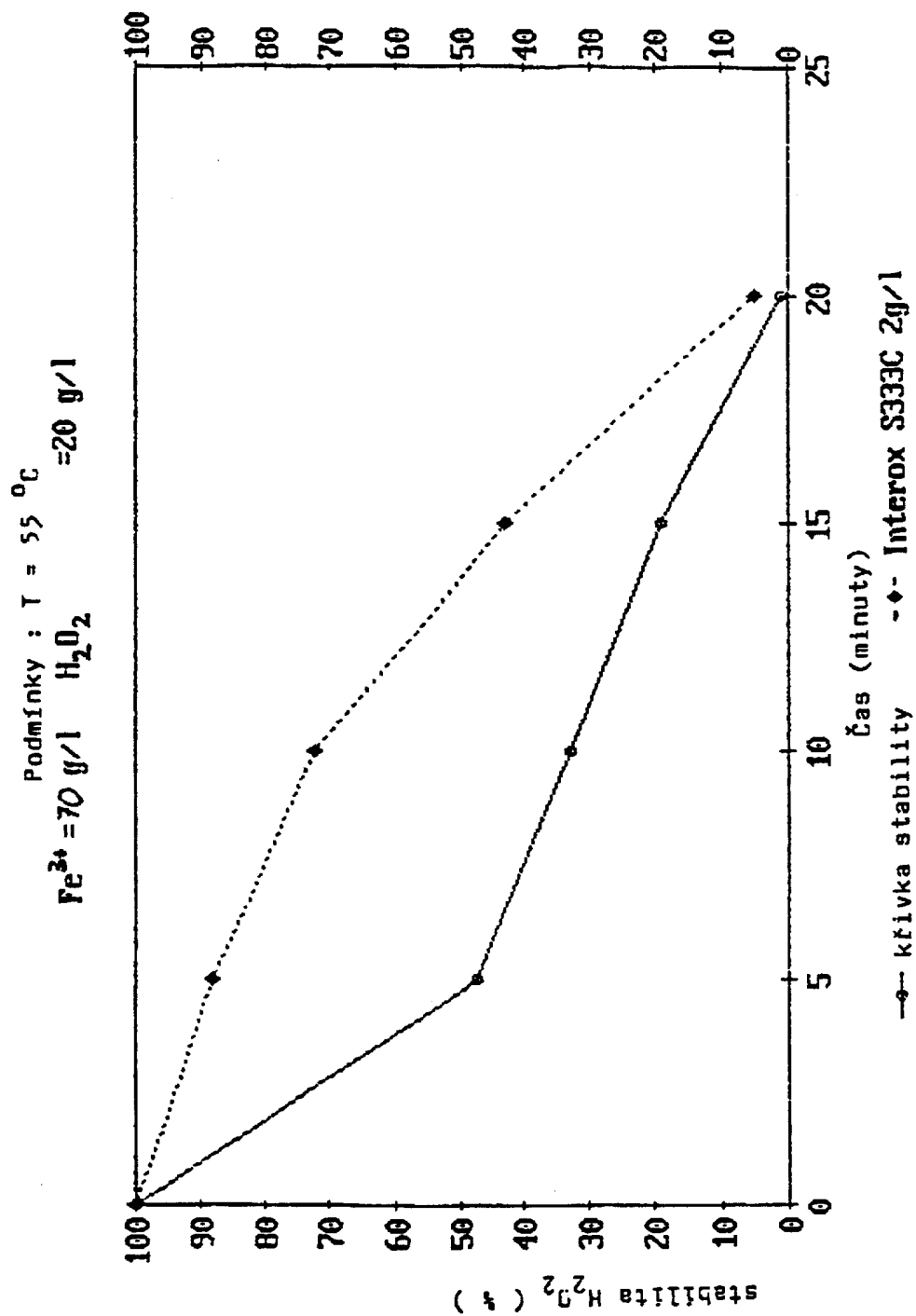
7 výkresů



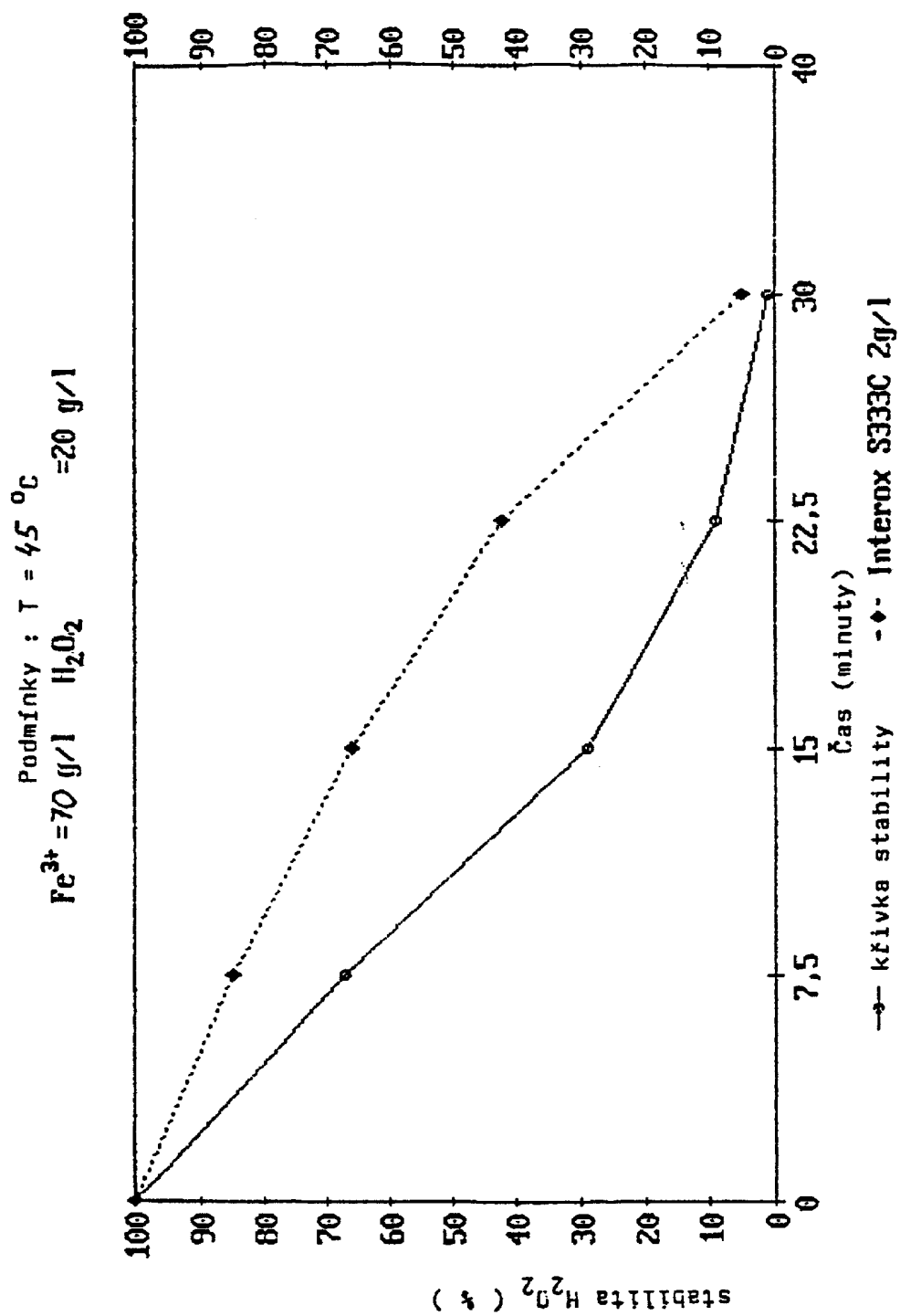
OBR. 1



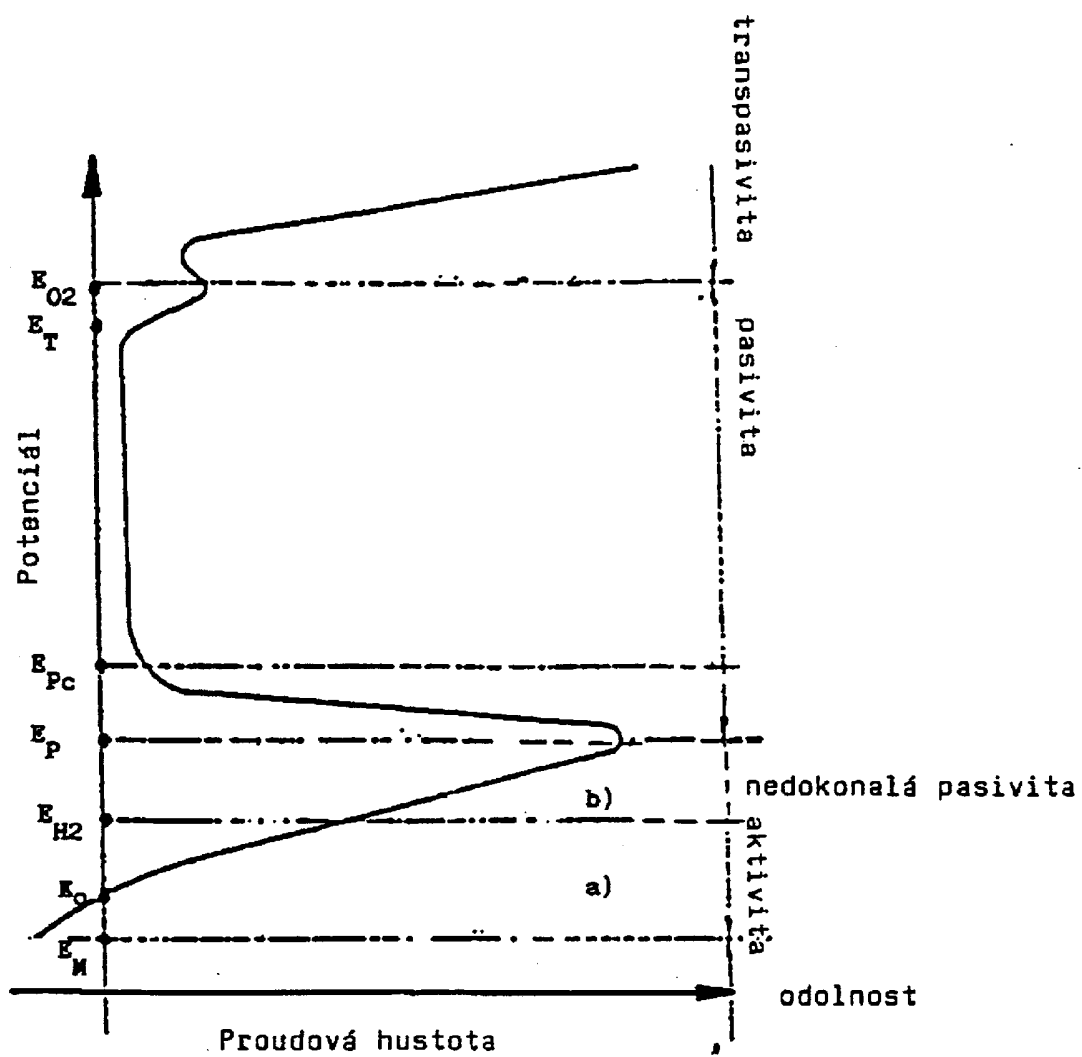
OBR. 2



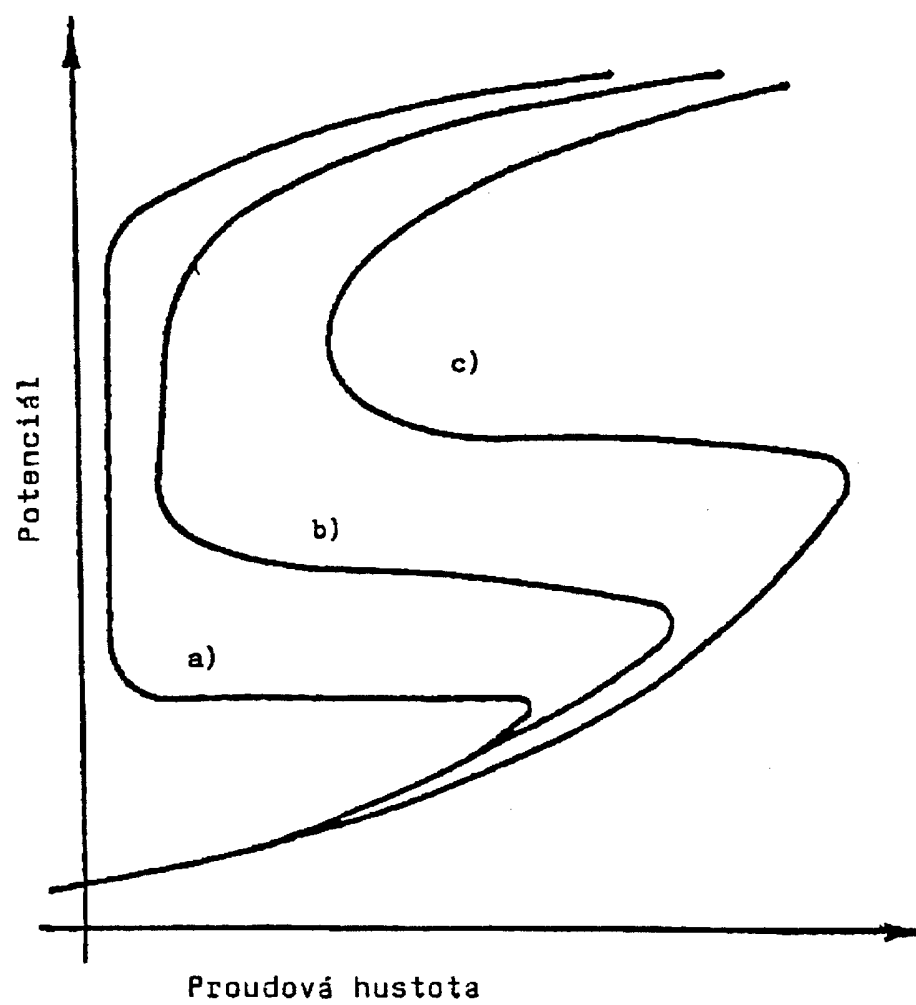
OBR. 3



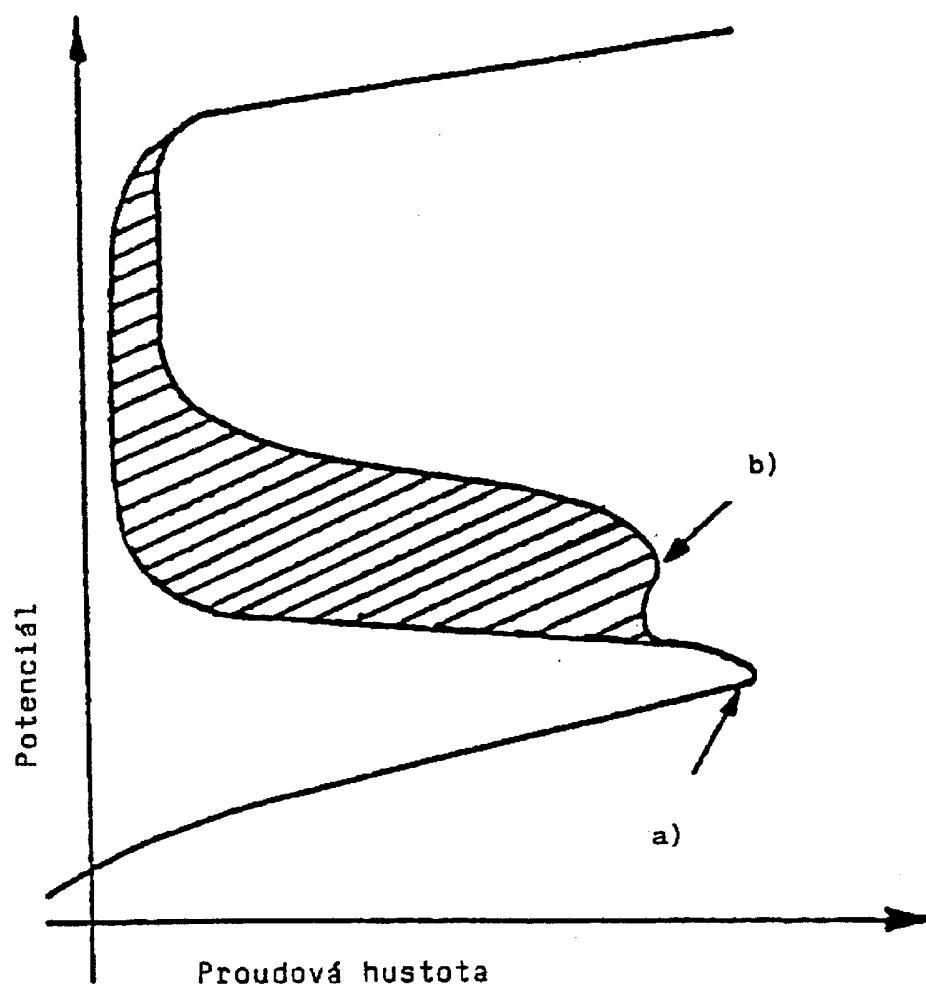
OBR. 4



OBR. 5



OBR. 6



OBR. 7

Konec dokumentu
