

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ONAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251888

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 25 F 1/00

(22) Přihlášeno 15 05 85

(21) (PV 3490-85)

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 07 88

(75)

Autor vynálezu

BARTOŇ KAREL ing. CSc., RŮŽIČKA RADOMÍR, PRAHA

(54) Způsob odstraňování ionogenních látek s povrchu elektronově vodivých materiálů

1

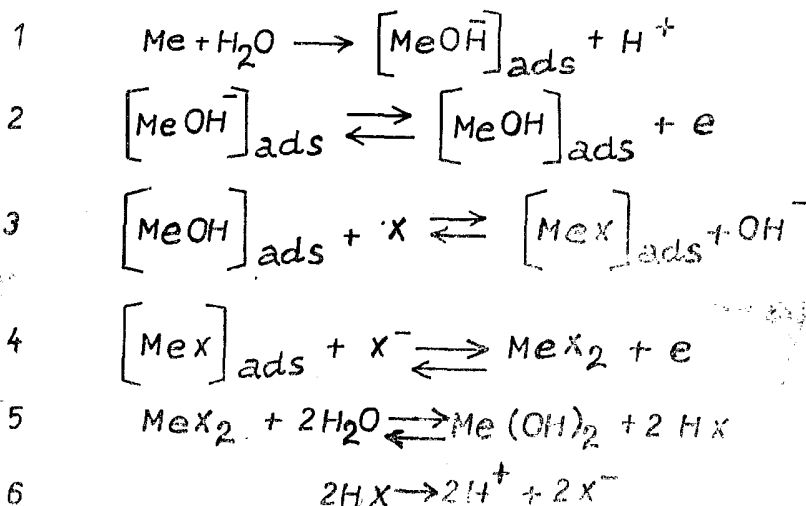
2

Řeší se problematika ochrany proti korozi, a to způsob odstraňování ionogenních látek s povrchu elektronově vodivých materiálů, při kterém se elektronově vodivý materiál zapojí jako katoda elektrolytické soustavy s nerozpustnou anodou a elektrolytem tvořeným roztokem solí kyselin, jejichž anionty mají korozně inhibiční schopnost.

Vynález řeší způsob odstraňování ionogenních látek s povrchu elektronově vodivých materiálů, zejména těch, které znečišťují povrchy elektronově vodivých materiálů při jejich zpracování anebo při styku se znečištěným okolním prostředím a jsou častou příčinou jejich následného znehodnocení korozí.

Při zpracování elektronově vodivých materiálů, zejména kovů a slitin, a při jejich expozici v atmosférách či jiném prostředí se povrchy znečišťují korozně aktivními ionogenními látkami, nejčastěji rozpustnými solemi. Je obecně známo, že o stimulačním či inhibičním účinku roztoků solí vedle pH roztoku rozhoduje druh aniontu. Za zvlášť agresivní se považují anionty Cl^- , Br^- , I^- a SO_4^{2-} , z nichž ionty Cl^- a SO_4^{2-} jsou nejčastější složkou jak technologických, tak vnějších prostředí. Mezi významné zdroje těchto iontů při zpracování patří například

prostředí při tepelném zpracování, roztoky pro čištění a povrchové úpravy, voda, atmosféra aj. Podstatou stimulační funkce uvedených aniontů je jejich chemisorpční a následná chemická vazba s ionty podkladového materiálu, zejména kovu, již se ruší vazba pasivačně působících aniontů OH^- , O^{2-} . Vznikající soli podporují korozi i svojí hygroskopicitou, jež vyvolává vznik kapalných iontově vodivých vrstviček na povrchu i při hodnotách vlhkosti nižších a teplotách vyšších, než které odpovídají kondenzaci vodní páry na kapalnou vodu. Hydrolytické děje snižují pH povrchového roztoku elektrolytu a anionty se uvolňují k opakující se chemisorpci na anodických místech povrchu. Autokatalytický průběh koroze lze popsat tímto sledem reakcí, kde Me je symbolem pro kov tvořící ionty Me^{2+} , x-symbolem pro stimulační anion:



Vytváření vrstev korozních zplodin podle reakce 5 je pro řadu aplikací nepřijatelné. Reakce 4 může být při působení dalších fyzikálních vlivů, zejména statického či dynamického napětí, složkou dějů vedoucích k nebezpečným jevům strukturní koroze, korozního praskání a korozní únavy. Soli kovů vzniklé reakcemi 1 až 4 uzavřené pod povlaky jsou častou příčinou koroze pod povlaky a osmotického znehodnocování.

Dosud známé a používané způsoby odstraňování ionogenních látek spočívají ve vypírání povrchů vodou nebo vodnými roztoky obsahujícími odmašťovací a povrchově aktivní složky. Ani použití ultrazvukového čištění těmito prostředky nebývá dostatečně účinné.

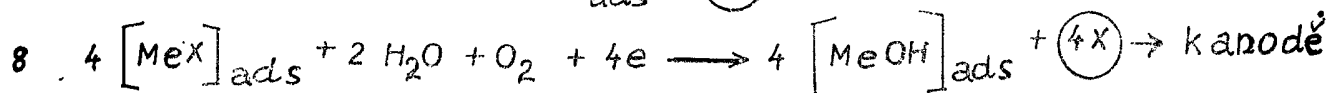
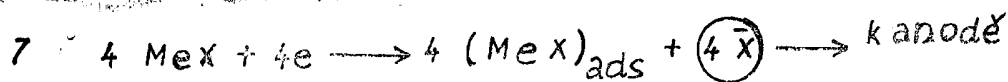
Nedostatky známého stavu techniky do značného míry se odstraňují způsobem odstraňování ionogenních látek s povrchu elektronově vodivých materiálů podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že elektronově vodivý materiál se zapojuje jako katoda elektrolytické soustavy s nerozpustnou anodou a elektrolytem tvořeným roztokem solí kyselin, jejichž anionty mají korozně inhibiční schopnost. Je výhodné, je-li

elektrolytem roztok ve vodě rozpustných zejména alkalických solí kyseliny orthofosforečné, pyrofosforečné, tri- až hexametafosforečné, tetraborité, chromové, molybdenové, wolframové, alifatických a cyklických mono- a dikarboxylových kyselin a hydroxykyselin s počtem uhlíkových atomů 2 až 8, například fosforečnanu sodného, chromanu dvojdraselného, benzoanu sodného, salicylanu sodného, glukonanu sodného. Hodnota pH roztoku elektrolytu je v rozmezí 8 až 13, proudová hustota na katodě v rozmezí $0,01 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ až $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Je výhodné, je-li roztok elektrolytu v okolí katody obohacován kyslíkem pro potlačení souběžné tvorby molekulárního vodíku, která snižuje účinnost způsobu podle vynálezu.

Způsob podle vynálezu je založen na využití možnosti vyvolat vratný průběh reakcí 2 až 4 zapojením elektronově vodivých materiálů znečištěných korozi stimulujícími nečistotami jako katody elektrolyzního systému, v němž anodou je nerozpustný materiál s dostatečnou elektronovou vodivostí například korozivzdorná ocel 1Cr18Ni9.

Iontově vodivou složkou systému je vodný roztok elektrolytu, který zabezpečuje, aby v průběhu elektrolýzy nevznikly agresivní podmínky pro materiál, jehož povrch má

být zbaven ionogenních látek. Při takovém zapojení probíhají na čištěném materiálu, tj. na katodě, tyto děje:



Účinnost reakce 8 je snižována souběžnou reakcí



K jejímu potlačení je výhodná hodnota pH roztoku elektrolytu $\text{pH} > 8$ a obohacování okolí katody kyslíkem, například prosáváním vzduchu.

Vznikající ad- sloučeniny jsou nositeli pasivity, stimulační anionty se extrahují k anodě a lze je s povrchu úplně odstranit.

Složení roztoku elektrolytu se volí tak, aby se zabezpečila požadovaná hodnota pH a aby obsahoval nestimulující, inhibičně působící anionty. Vhodné jsou například litné, sodné a draselné soli kyseliny ortofosforečné, kyselin polymetafosforečných, kyselin boritých či tetraboritých, chromové, molybdenové, wolframové, mono- a dikarboxylových alifatických nebo aromatických kyselin či hydroxykyselin, například kyseliny octové, šťavelové, glukonové, benzoové, salicylové aj.

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

Příklad 1

Destimulace povrchu odlitků ze slitiny MgAl8

Při odlévání do písku se kov chrání proti oxidaci zasypáváním práškovou sírou. Oxidační zplodiny ve formě MgSO_4 , případně MgSO_3 se usazují na povrchu odlitků a převážně se odstraní při následné pasivační úpravě povrchu. Z povrchových pórů a staženin je ale takto odstranit nelze, takže při následné čtyřdenní zkoušce v kondenzační komoře podle ČSN 03 8131 soli vydávají vý-

květy korozních zplodin z pórů a staženin, což technické podmínky nepřipouštějí. Pro odstranění stimulačních iontů byl použit tento postup:

odlitky byly alternativně vnořeny do roztoků:

a) fosforečnan sodný	20 g . 1 ⁻¹
chroman dvojdraselný	10 g . 1 ⁻¹
b) tetraboritan dvojsodný	30 g . 1 ⁻¹
c) benzoan sodný	20 g . 1 ⁻¹
monohydrogenfosforečnan dvojsodný	20 g . 1 ⁻¹
d) šťavelan dvojsodný	10 g . 1 ⁻¹
salicylan sodný	10 g . 1 ⁻¹
glukonan sodný	10 g . 1 ⁻¹
wolframian dvojdraselný	10 g . 1 ⁻¹
e) fosforečnan trojdraselný	20 g . 1 ⁻¹
molybdenan dvojdraselný	10 g . 1 ⁻¹

Hodnoty pH jednotlivých roztoků byly upravovány kyselinou octovou, případně kyselinou fosforečnou a hydroxidem sodným na $\text{pH} < 8, 12 >$. Anoda z plechu korozivzdorné oceli 1Cr18Ni9 měla rozměry zhruba stejné jako povrch odlitků. Podmínky elektrolýzy byly definovány proudovou hustotou na katodě v $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2} = 0,1; 0,5; 1, 2, 5$ a dobou elektrolýzy v minutách = 1; 5; 10; 20; 30. Po ukončení elektrolytické extrakce aniontů byly odlitky pod proudem vyjímány, opláchnuty vodou a osušeny teplým vzduchem. Při čtyřdenní zkoušce podle ČSN 03 8131 byly pro roztok elektrolytu a) získány výsledky shrnuté v tabulce, kde x rovná se výkvěty korozních zplodin z pórů, 0 bez výkvětů korozních zplodin:

Proudová hustota $A \cdot dm^{-2}$	7	Doba elektrolýzy (minuty)			8
	1	5	10	20	30
0,1	x	x	x	x	0
0,2	x	x	x	0	0
0,5	x	x	x	0	0
1	x	x	0	0	0
2	x	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0

Výsledky extrakce v ostatních roztocích elektrolytů byly podobné.

Příklad 2

Extrakce síranů ze rzi na odlitcích z šedé litiny

Odlitky z šedé litiny hmotnosti 1 kg až 10 kg byly dlouhodobě uloženy ve volné atmosféře znečištěné oxidem siřičitým. Po obrobění funkčních povrchů měly být neopracované části opatřeny nátěrem. Ve rzi vzniklé atmosférickou korozi bylo zjištěno husté rozložení síranových hnízd, která by byla příčinou rychlého znehodnocení

nátěru podkorodováním. Síranová hnízda byla identifikována obtisky na vyvolaných a ustálených fotografických papírech vyvolanými v roztoku $K_3Fe(CN)_6$. Odlitky byly po okartáčování nepřilnavé rzi zavěšeny na katodovou tyč elektrolyzéru. Pracovní roztok obsahoval $10 g \cdot l^{-1}$ hydrogenfosforečnanu dvojsodného a $30 g \cdot l^{-1}$ fosforečnanu trojsodného. Jako anoda byl použit olověný plech. Elektrolytická extrakce probíhala při přibližné proudové hustotě $0,5 A \cdot dm^{-2}$ a průběh extrakce ionogenních látek ze rzi byl sledován obtisky podobně jako u původních odlitků. Průběh extrakce vyjádřený hustotou plošného rozložení síranových hnízd je vyjádřen v tabulce:

Doba elektrolýzy (minuty)

Hustota plošného rozložení
síranových hnízd na obtiscích
na ploše $100 cm^2$ v cm^2

	x	s
výchozí stav	8,5	2
1	6,8	2,3
2	4,9	1,8
5	2,7	1,1
10	1,8	0,6
20	0,7	0,15
30	0,15	0,04
60	0,07	0,01

x = výběrový průměr;

s = směrodatná odchylka

Při proudové hustotě přibližně $1 A \cdot dm^{-2}$ byla časová účinnost extrakce cca o 50 % vyšší. Při elektrolytické extrakci aniontů po oplachu vodou a vysušení byla analyzována vrstva vzniklá na olověné anodě a bylo zjištěno, že její složení odpovídá směsi fosforečnanů a síranů olovnatých. Po extrakci síranů opláchnutá a vysušená vrstva rzi byla kompaktní a ve srovnání s výchozí podstatně tvrdší. Rentgendifrakční analýzou bylo zjištěno, že obsahuje vyšší podíl Fe_2O_3 , který při elektrolýze zřejmě vznikl přeměnami nestabilních složek výchozí rzi. Organické nátěry s inhibiční základní vrstvou nanesené na takto upravený povrch nevykazovaly při zkouškách podle ČSN 67 3094 větší sklon k podkorodování než stejné nátěry zhotovené na otryskaném povrchu odlitků.

Příklad 3

Elektrolytická dekontaminace kovů používaných pro elektrické a elektronické obvo-

dy
Pro řadu technických účelů se požaduje, aby povrchy kovových dílů nebyly kontaminovány ionogenními látkami. Obvyklé způsoby čištění, včetně ultrazvukového, nebývají dostatečně účinné. K ověření, do jaké míry elektrolytická deionizace umožňuje problém řešit, byl proveden tento postup. Vzorky z běžně používaných kovů, a to z uhlíkové oceli, cínu, mědi, mosazi, slitiny FeNi40 a také uhlíku byly uměle kontaminovány známým objemem $0,1 M$ roztoku NaCl. Množství zachycené soli na vzorcích bylo určeno stanovením úbytku koncentra-

ce Cl^- v kontaminačním roztoku a v dalším je vyznačeno jako 100 %. Vzorke byly uloženy do pokovovacího bubnu s anodou z korozivzdorné oceli. Použitý roztok elektrolytu měl složení: tetraboritan dvojsodný $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, benzoan sodný $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Elektrolýza probíhala při přibližné hustotě prou-

du na katodě $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Souběžně byly stejně kontaminované vzorky vypírány v obdobném zařízení vodou. Časový průběh dekontaminace byl sledován stanovením obsahu Cl^- v roztoku a je po propočtu na NaCl vyjádřen v tabulce.

Doba zpracování (minuty)

Účinnost dekontaminace v %
při katodové deaionaci

$1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$

bezproudově

5	56	30
10	76	48
30	97	60
60	99	85

Elektrolytické odstranění ionogenních látek je tedy výrazně účinnější než bezproudové vypírání.

Vynález lze používat k odstraňování ionogenních látek s povrchů kovů, například mědi, stříbra, zlata, berylia, hořčíku, kad-

mia, cínu, olova, chromu, molybdenu, železa, niklu, rhodia a dalších, jejich vzájemných slitin a slitin s dalšími prvky obsahujícími nejméně 50 atomových procent základního prvku, jakož i uhlíku a křemíku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování ionogenních látek s povrchu elektronově vodivých materiálů vyznačující se tím, že elektronově vodivý materiál se zapojí jako katoda elektrolytické soustavy s nerozpustnou anodou a elektrolytem tvořeným roztokem solí kyselin, jejichž anionty mají korozně inhibiční schopnost.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že elektrolytem jsou roztoky ve vodě rozpustných zejména alkalických solí kyselin orthofosforečné, pyrofosforečné, tri- až hexametafosforečné, tetraborité, chromové, molybdenové, wolframové, alifatických a cyklických mono- a dikarboxylových ky-

selin a hydroxykyselin s počtem atomů uhlíku 2 až 8, například fosforečnanu sodného, chromanu dvojdraselného, benzoanu sodného, salicylanu sodného, glukonanu sodného.

3. Způsob podle bodů 1 až 2 vyznačující se tím, že hodnota pH roztoku elektrolytu je v rozmezí 8 až 13.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že proudová hustota na katodě je v rozmezí $0,01 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ až $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

5. Způsob podle bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že se roztok elektrolytu v okolí katody obohacuje kyslíkem.