

CHALMERS



Rotorsaken till Jäsning i Aluminiumfärg

Yvonne Trogrlic

Examensarbete inom kemiingenjörsprogrammet

Handledare: Mariros Hannon, Ulf Börner (International Färg AB, Akzo Nobel)

Examinator: Ulf Jäglid

Institutionen för Kemi- och bioteknik

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2013

Sammanfattning

Aluminiumfärg tillhör kategorin protective coating-färger, där färgen används som ett korrosionsskydd. En burk med aluminiumfärg ska inte bevaras för länge eftersom färgen kan utlösa en spontan reaktion och kan börja jäsa och bilda vätgas. Detta kan vara ett problem som möjligtvis kan leda till en deformation i behållaren på grund av en tryckökning från den nybildade gasen.

Detta arbete handlar om att utreda rotorsaken till denna jäsningsprocess. Experiment har utförts för att undersöka vad som får aluminiumet att oxidera genom att utreda råvarornas och andra parametrars betydelse för denna process med hjälp av en enkel gasmätningmetod.

Inledningsvis gjordes en litteraturundersökning i Chalmersbiblioteket databaser. En stor del av den experimentella delen utfördes under de två första veckorna. Vattenhalt, temperatur, pH och koncentrationen av aluminium har identifierats i detta arbete som viktiga parametrar som påverkar vätgasbildningen. Inhibitorer har testats, med goda resultat, vilka förhindrar vätgasutveckling, men vidare studier måste göras för att bättre förstå inhibitorernas effekt.

Abstract

Inledningsvis gjordes en litteraturundersökning i Chalmersbiblioteket databaser. En stor del av den experimentella delen utfördes under de två första veckorna. Vattenhalt, temperatur, pH och koncentrationen av aluminium har identifierats i detta arbete som viktiga parametrar som påverkar vätgasbildningen. Inhibitorer har testats, med goda resultat, vilka förhindrar vätgasutveckling, men vidare studier måste göras för att bättre förstå inhibitorernas effekt.

Aluminum paint belongs to the category called protective colors, where the color is used as a protective coating against corrosion. A can of aluminum color should not be kept for an extensive period of time due to that a spontaneous reaction can occur and will lead to a fermentation reaction thus result in a creation of hydrogen gas.

The experiments in this work were aimed to investigate the root causes for the gas formation of the aluminum paint. This was done by examining how the ingredients and other parameters affect the gas formation. The formation of gas was measured by a gas meter equipment. Initially a literature was carried out by using the databases provided by the Chalmers Library. A major part of the experimental segment was done during the two first weeks of the project. The water content, temperature, pH and the concentration of aluminum have been identified in this work as important parameters affecting the hydrogen formation. Inhibitors have been tested, with good results, which prevent hydrogen evolution, but further studies are needed to better understand the effect of inhibitors.

Innehåll

1. Inledning.....	5
2. Background.....	6
2.1 Aluminiumets oxidskydd	6
2.2 Reaktionen med vatten.....	6
2.3 Aluminiumet påverkan av pH.....	6
2.4 Fettsyror (smörjoljan).....	7
2.5 Inhibitorer.....	8
2.5.1 Polymer inhibitor.....	8
2.5.2 Fosfat Inhibitor	9
2.5.3 Kisel	10
3. Metod.....	11
3.1 Experiment - planering.....	11
3.2 Karl Fischer titrering.....	11
3.3 Gasmätning	12
3.4 Mätning av pH	12
3.5 Burk	13
4. Resultat.....	13
4.1 Vattenhalt.....	13
4.2 pH och burk	13
4.3 Inhibitorer.....	14
4.3.1 Polymer inhibitorn.....	15
4.3.2 Fosfor inhibitorn.....	15
4.3.2 Kisel inhibitor.....	15
5. Diskussion.....	15
5.1 pH för aluminiumpigment.....	15
5.2 Burken betydelse.....	16
5.3 Vidare utredning hos inhibitorerna.....	16
5.4 Oxidskydd hos pigmentet.....	16
5.5 Vattenhalt.....	16
6. Slutsatser	16
7. Referenser	17

1. Inledning

Målarfärg har tre viktiga huvudkomponenter vilka är; pigment, bindemedel och lösningsmedel. Pigmentet ger den karakteristiska färgen men påverkar även andra egenskaper. Bindemedlet är det som för samman pigmenten. Lösningsmedlet avgör färgens struktur genom att ge en färgen lägre viskositet och förbättrar torkningsprocessen. Det kan även förekomma andra tillsatser så som fyllnadsmedel, mjukgörande ämnen och stabilisatorer, vilket beror på färgens användningsområde.¹

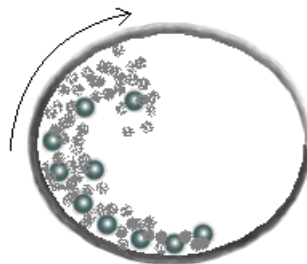
Aluminiumpigment används i färger för att ge en blank silvERNYANS men kan även användas i vissa fall i rostskyddsfärger. I rostskyddsfärger lägger sig dessa pigment, även kallad för flingor, tätt på ytan vid applicering och skyddar den applicerade ytan mot korrosion.²

Huvudanledningen till aluminiumpigmentens reaktiva egenskaper härstammar från dess mikrostorlek samt manipulationer som har genomförts under dess tillverkning.³

Som pigment är aluminium små partiklar och deras oxidskydd blir då också oerhört tunt. Detta gör att diffusion sker betydligt lättare igenom små partiklar än vad det skulle göra hos t.ex. en aluminiumplåt.⁵

Aluminiumpigment tillverkas av aluminiumfolie, där man river ner aluminiumfolie till små bitar och sedan förs dessa in i en så kallad Ball-milling tank. En Ball-miling tank är en roterande kulkvarn där den rivna aluminiumfolien mals ner till mikrometerstora pigment. För att inga gnistor ska förekomma i denna process håller man i smörjmedel, ofta någon slags fettsyra. Efter denna process får aluminiumpigmenten torka och därefter packas det ner i burk eller bearbetas vidare till en pasta med en mix av organiska föreningar. I denna process blir den skyddande oxiden på aluminiumpigmentets yta tunn. Detta gör aluminiumpigmentet mer känsligt och reaktivt då ett skyddande oxidskid vill bildas på ytan. Figur 1 visar hur en Ball-miling är konstruerad för att mala ner aluminiumfolie till aluminiumpigment. Kulorna i kvarnen är lika stora som lecakulor ~0,5 cm i diameter. Pigmentens storlek beror på hur många dagar det har malts och storleken på kulorna i kvarnen.^{3,4}

Syftet med detta examensarbete är att ta fram förslag på lösningar till problemet med vätgasutveckling i aluminiumfärg samt att lägga en bra grund för fortsatta studier inom området.



Figur 1. Ball milling tank där pilarna visar rotationsriktningen

2. Bakgrund

Detta avsnitt belyser viktiga kunskaper som är relevanta i studien, samt exempel på vad som kan initiera aluminium till att reagera. Här beskrivs också aluminiumpigmentets reaktioner med färgens övriga råvaror, samt vad som kan förhindra aluminiumet till en vidare reaktion med dessa.

2.1 Aluminiumets oxidskydd

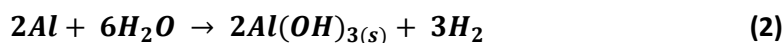
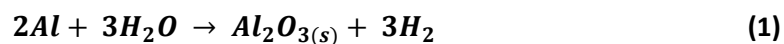
Aluminium tillverkas av bauxit som består av aluminiumoxidhydroxidmineraler som har den kemiska sammansättningen; $Al(OH)_3$. Dess kristallstruktur kan vara i tre modifikationer, vanligen i form av böhmite, diaspor eller gibbsite. Vid tillverkningsprocessen av aluminium från bauxit, förekommer en "smälta" av aluminiumoxid med sammansättningen Al_2O_3 .⁵

En viktig egenskap som aluminiumet har är att den kan motstå korrosion väldigt bra. Dessa egenskaper kommer från ett skyddande oxidskydd som bildas på aluminiumets yta omedelbart vid direktkontakt med luft. Denna skyddande oxid består av aluminiumoxider som liknar bauxits struktur.²

2.2 Reaktioner med vatten

När aluminiumpigmenten befinner sig i en miljö med vatten närvarande tenderar de till att reagera under bildande av vätgas. I reaktionerna (1) och (2) visas hur vätgas bildas när aluminium och vatten reagerar med varandra.

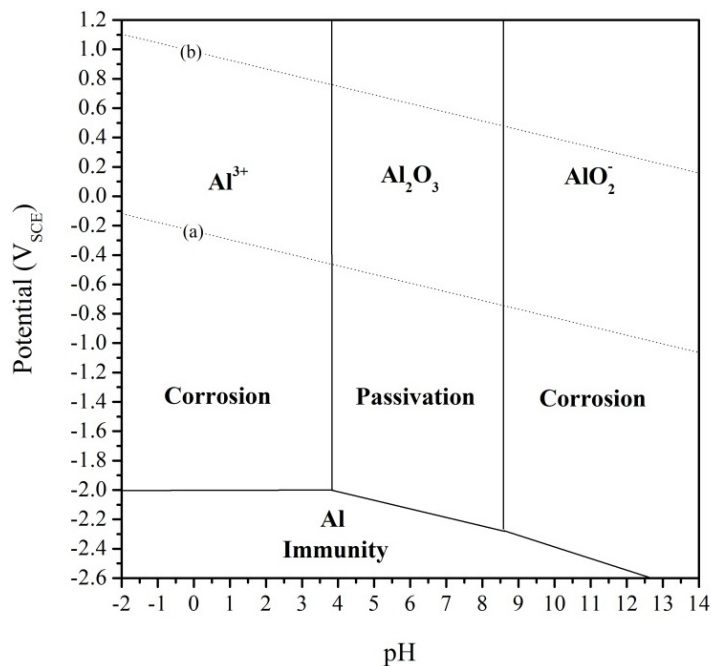
Det förekommer forskning idag där man vill börja tillverka vattenbaserad aluminiumfärg istället för lösningsmedelsbaserad aluminiumfärg. Denna forskning har pågått sedan slutet av 1950-talet, och den visar att det är väldigt svårt att få stopp på vätgasutvecklingen. Vatten får även aluminiumpigmenten att förlora sin skyddande yta och ger pigmenten en mörkare nyans.



Vilken av reaktionerna som dominerar är ännu inte helt fastlagt men båda är relevanta för vätgasutvecklingen som sker och de är båda termodynamiskt spontana reaktioner.²

2.3 Aluminiums påverkan av pH

Aluminium är en amfotär, vilket innebär att den både kan agera som en syra eller bas. Detta innebär att på en aluminiumplåt kan oxidskyddet förstöras både i en för sur eller basisk miljö. Aluminium med stabilt oxidskydd så som t.ex. folie har ett oxidskydd som är passivt mellan pH 4 och pH 8,5. Med hjälp av ett Pourbaix-diagram som visas nedan, Fig 2, ser man tydligt att det passiva skyddet är beroende av pH och potentialen. Man ser också att korrosionen börjar vid pH 0 till pH 4 och vid pH 8,4 startar ett nytt korrosionsangrepp ju mer basiskt miljön blir. Ur diagrammet kan man avgöra när aluminiumet får ett skyddande oxidskikt. Emellertid om man skulle skrapa bort det skyddande skiktet är sannolikheten stor att korrosion ändå kan inträffa.^{5,6}



Figur2. Aluminiums Pourbaix-diagram.⁵

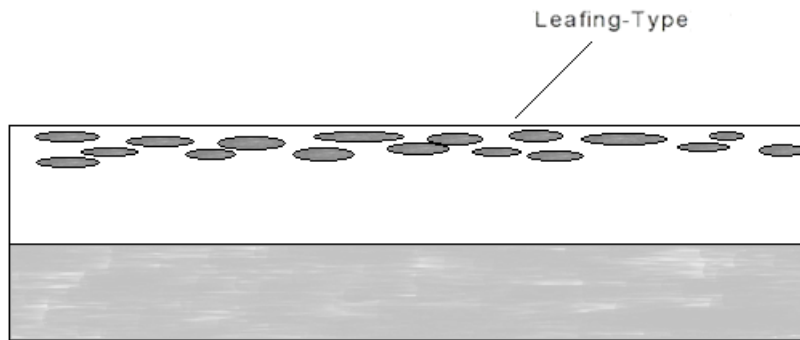
2.4 Fettsyror (smörjoljan)

Eftersom aluminiumpigment har väldigt tunna oxidfilmer är de väldigt reaktiva. Vill man förhindra detta kan man tillföra ett skydd med andra ämnen runt ytan som kan absorbera eller fungera som diffusionsbarriär.

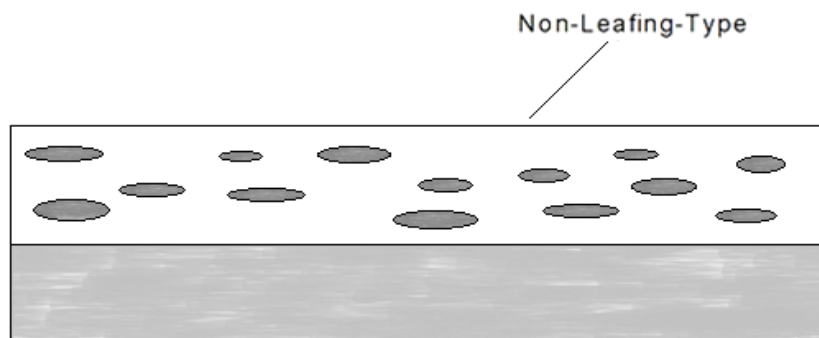
Inhibitorer är ett sådant skydd där molekyler absorberas till pigmentens yta. Dessa molekyler får aluminiumpigmentet att stabilisera sig och blockera pigmentens yta mot vidare reaktioner. Forskning om inhibitorer som tillsatts till vattenbaserade aluminiumfärger har pågått sedan år 1959, där fokus har varit att utveckla en miljövänligare färg.^{4,7}

Vid tillverkningen av aluminiumfärg tillsätter man idag fettsyror som har inhibitoriska egenskaper. Dessa ger också ett liknande skydd mot reaktion men det är inte tillräckligt mot exempelvis vatten.²

De vanligaste fettsyror som man använder är stearinsyra och oljesyra. Båda fettsyrorna visar en inhibitorisk effekt då de starkt binder till aluminiumpigmentens yta. Men dessa två har olika egenskaper. Stearinsyra ger en så kallad leafing-effekt, Fig. 3. Med leafing-effekt menas att under applicering av en metalliskpigmentfärg, lägger sig pigmenten jämnt längs ytan. Ett sådant lack används vid korrosionsskyddande syfte, eftersom pigmentets placering ger en igentäppt yta. Oljesyra lägger sig inte jämnt vid ytan utan placerar sig som en matris i lacket som gör den mindre effektivt vid korrosionsskydd och används därför vanligtvis till att måla plaster för att få en silvrig yta. Denna placering av pigment kallas för non-leafing effekt, Fig. 4. Stearinsyrade behandlade pigment får mer lyster och ljus silverfärg. Oljesyra-behandlad aluminiumpigment blir mer mörkfärgade och får inte samma lyster. Detta visar att molekyler som sätter sig på flingans yta kan ge aluminiumpigmenten både ett speciellt beteende och egenskap.⁷



Figur 3. Stearinsyrans leafing-effekt där pigment söker sig upp till ytan.



Figur 4. Non-leafing effekt som fås av oljefettsyran där pigment placeras i en matris.

2.5 Inhibitorer

Gasutveckling hos färger med pigment gjorda av metaller är vanligt. Genom åren har forskning gjorts inom inhibitering av metalliska pigment som ska vara lämplig till olika sorters färgprodukter. Nedan presenteras tre huvudtyper av inhibitorer, vilka undersökts i detta arbete.

Det tre inhibitorer som har undersökts är polymer, fosfor och kisel. Eftersom dessa inhibitorer är kommersiella och köptes in så är det inte möjligt att veta exakt karakteristik för dessa. Erfarenheter säger dock att de i stor utsträckning verkar ha liknande egenskaper.²

2.5.1 Polymer inhibitor

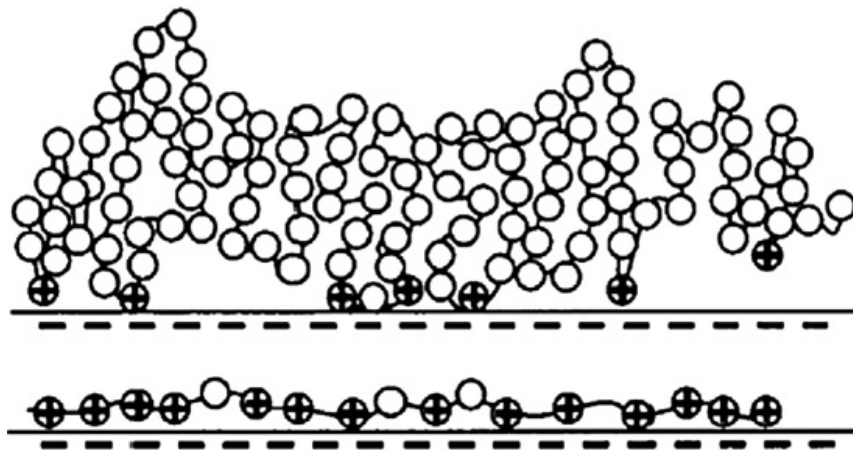
Polymerer har långa kedjor som visat sig vara effektiva som inhibitorer⁸. Det man söker hos en inhibitor polymer är dess så kallad inkapslingseffekt, där polymerens laddade funktionella grupper absorberas till aluminiumflingans yta och där de långa kedjorna "trasslar ihop sig", vilket resulterar till ett effektivt skydd.⁹

Växelverkan som förekommer hos polymeren är en blandning av attraktiva och repulsiva krafter. Dessa krafter domineras av van der Waals och till en viss del elektrostatisk interaktion. Forskning har gjorts på tjockleken av polymerelektrolyten runt aluminiumpigmentet och den visar att jonstyrkan i lösningen kan ha betydelse för tjockleken och absorptionen på flingans yta.² Man såg bland annat att ju större skillnad i laddning mellan elektrolyten och ytan hos aluminium, desto tjockare lager av polyelektrolyt på ytan. Denna effekt är mest uttalad för polyelektrolyter med långa kedjor och låga

densiteter. Detta ger en ökad koncentration av polymeren på ytan samtidigt som de långa kedjorna kan "slingrar ihop sig".¹⁰

De polymerer som inte har så stor skillnad i laddning jämförelse med ytan, kommer att lägga sig runt molekylerna som visas ovan i Fig. 5. Detta kommer inte ge lika effektivt skydd som när laddningsskillnaden är större.²

Koncentrationen av polymeren är också relevant för att uppnå bättre effekt hos inhibitorn. Inhibitoreffekten ökar med en ökad koncentration av polyelektrolyten. Polyelektrolyten har ofta många joniserbara grupper som absorberas och attraheras till motsatta joner (aluminiumjoner). De som då absorberas till aluminiumpigmenten är dissocierade salter som har en hög nettoladdning.¹⁰



Figur 5. Två typer av polymerer med olika laddningar.¹¹

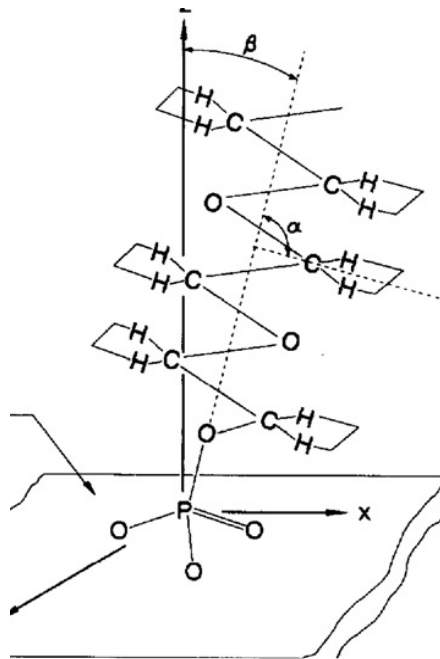
Forskning visat att polymerinhibitorerna inte är lika effektiva i sura miljöer. Denna undersökning gjordes av BodoMuller.⁹ Han testade polymerinhibitorerna i stegvis miljö från surt till alkaliskt. Det visade sig att polymerinhibitorerna inte klarade av att inhibera aluminiumpigmentet vid pH lägre än 9. När polymeren inhiberar i basisk miljö bibehåller flingan sina egenskaper i motsats till de flesta inhibitorer som kan reagera vidare och kan få aluminiumflingan att tappa sin ljusgrå nyans.¹¹

2.5.2 Fosfat Inhibitor

En annan typ av inhibitor som är väldigt effektiv mot vatten är ytaktiva ämnen som tensider. Tensider har ett polärt huvud som är en hydrofil och en oladdad del som är hydrofob, vilken stöter bort vatten. Fosfat inhibitorn är en effektiv tensid som består av estrar av en fosfatsyra där den polära delen består av en fosforgrupp. Eftersom aluminiumpigmentet är en laddad partikel kommer den hydrofila delen att absorberas till flingans yta. Hydrofoba delen, som är organiska kedjor, även kallad för svans, håller vattenmolekylerna borta från aluminiumet.

Fosfat inhibitorn binder starkt mot flingans yta på grund av dess laddning och aluminiumet attraheras starkt till syreatomer.

I Fig. 6 visas hur fosfatgruppen sitter fast på aluminiumytan och hur den organiska svansen sträcker sig ut från aluminiumet. Svansen har ganska stor betydelse när det gäller styrkan hos absorptionen mellan ytan och fosfatgruppen. Ju längre svansen är ju starkare absorption förekommer mellan ytan och hydrofilen.^{2, 10}

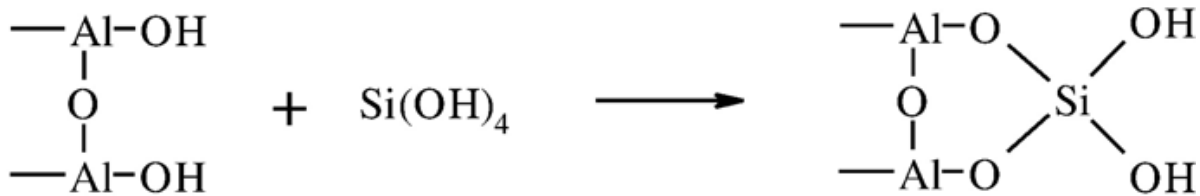


Figur 6. Strukturen hos en fosfat inhibitor och hur den absorberas till aluminium flingan.¹²

2.5.3 Kisel inhibitor

Kisel är ett halvmetalliskt grundämne som i naturen vanligtvis förekommer som kiseldioxid och silikater. Kisel med OH-grupper, silanoler, är attraktivt att använda som inhibitorer till aluminiumpigment. Silanolgrupperna kan reagera och bilda bindningar med aluminium. I Fig. 7 visas ett exempel på hur en reaktion kan ske när aluminium reagerar med en kiselbaserad inhibitor (här förenklad som kiselsyra, $\text{Si}(\text{OH})_4$). Inhiberingsprocessen när kiselgrupperna reagerar med aluminium är komplicerat. Det är svårt att reglera inhibitorns ytläge och tjockleken på flingan. Eftersom kiselföreningen lägger sig som en mikrotunn hinna runt flingan är det viktigt att flinga blir helt täckt. Om inte då kommer gasutvecklingen att kraftigt öka. Forskning visar att det är osäkert om kisel inhibitorn verkligen håller sig fast på flingans yta tillräckligt länge utan det verkar som att den avlägsnas med tiden.^{2,13}

Om koncentrationen av kisel inhibitor är för hög kan reaktioner ske, vilket kan leda till att inhibitorn lossar från ytan (och sedan eventuellt återadsorbera på ytan). Detta kan leda till gasutveckling då ogynnsamma reaktioner kan ske på den frilagda ytan.²



Figur 7. Reaktion av aluminiumpigment med kiselsyra.²

3. Metod

I detta avsnitt beskrivs hur experimenten utfördes och vilka metoder som användes. Fokus ligger på Karl Fischer-titrering och gasmätning.

3.1 Experiment - planering

En litteratursökning gjordes med fokus på aluminium och då specifikt mot produktion av pigment. Utredningen av rotorsaken till jäsning av aluminiumfärg baseras på både litteratursökningen och tidigare experimentella erfarenheter på företaget. De experimentella undersökningarna gjordes parallellt med litteratursökningen.

Fokus har varit på de tre parametrar, vilka anses ha en stark påverkan på jäsningen:

1. Spår av vatten i råvarorna
2. Relevanta pH värden
3. Korrosionsangrepp i färgburken

De tre tidigare beskrivna inhibitorerna: i) polymer, ii) fosfor och iii) kisel undersöktes med avseende på hur de påverkade gasbildningen.

3.2 Karl Fischer titrering

För att bestämma vattenhalten i råvarorna användes Karl Fischer-titrering. Denna titreringsmetod kan bestämma vatten i både fritt och bundet tillstånd. Karl Fischer-titreringen fungerar i koncentrationsområdet från ppm upp till 100 %. Denna metod har visat sig ge god reproducerbarhet vid vattenbestämning.

Karl Fischer utrustning består av en titrercell som innehåller en anod-lösning där man för in provet. Vid analys behövs endast en droppe provlösning. I den anodiska blandningen finns ämnen som startar en kemisk reaktion. De ingående kemikalierna är:

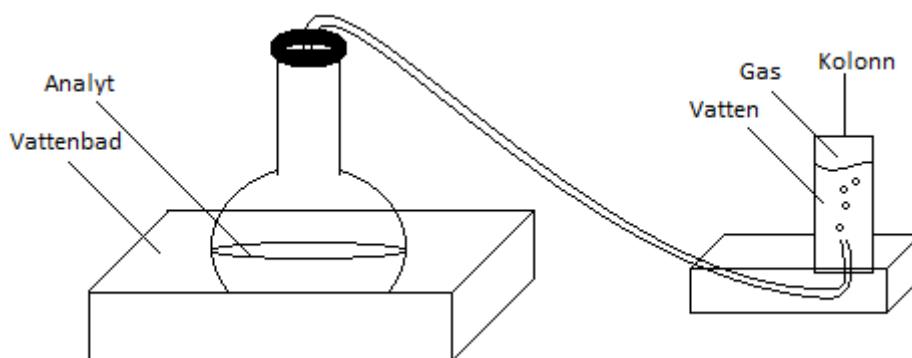
- en alkohol (metanol), som används som lösningsmedel
- en bas (pyridin)

- svaveldioxid och jod

I titrecellen finns ett mindre fack som är en katodisk del som skiljs från titrecellen av ett jon-permeabelt membran. Detta kommer att leda till att jod bildas. Jod och vatten reagerar med molförhållandet 1:1 vid titreringen. När ingen jod reagerar, detekteras detta elektrokemiskt som en kraftigt sjunkande potential. Detta indikerar slutpunkten på titreringen. Vattenmängden kan därefter beräknas.¹¹

3.3 Gasmätning

Den centrala frågeställningen i detta arbete är problemet med gasexpansion i färgen. Försök utfördes i ett vattenbad med konstant temperatur på 53°C och gasutvecklingen i färg mättes i enheten ml. I Fig. 8, illustreras hur experimentet utfördes. Provet placeras i en 100 ml kolv som värms i vattenbadet, där värmen accelererar reaktionerna i provet. Om provet emitterar gas, förs gasen vidare genom en slang till en kolonn som är fylld med vatten.³ Gasen tränger upp i kolonnen och trycker ned vattnet. Den bildade gasen mäts där efter i kolonnen.



Figur 8. Försöksupställning – gasmätning..

3.4 Mätning av pH

Mätning av pH utfördes med pH-stickor. Detta gjordes på råvaror från årtalen 2011 till 2013. Tester gjordes även på olika kombinationer av råvarorna. Dessa mätningar utfördes för att se om råvarorna påverkar varandra.

Exempel på en testserie av kombinationer av råvaror är:

Kombination	Två råvaror
1	A+B
2	A+C
3	A+D
4	B+C
5	C+D

Kombination	Tre råvaror
6	B+C+D
7	A+C+D
8	A+B+D
9	A+B+C

Symbol	Råvara
A	Bindemedel
B	Bindemedel
C	Lösningsmedel
D	Lösningsmedel

3.5 Burk

Eftersom färgen innehåller hög koncentration av aluminium är det intressant att se om färgburken, som är av järnplåt, visar någon form av korrosionsangrepp inuti färgburken. Detta kan ha en betydelse för acceleration av gasreaktionen.

Färgen tömdes ut ur burken och analyserades med ett mikroskop. En jämförelse med en ny oanvänd burk gjordes för att kunna fastställa någon skillnad. Jämförelserna gjordes i botten på burkarna.

4. Resultat

I detta avsnitt redovisas resultatet av de försök som beskrivs i avsnitt 3. Det som redovisas är bl.a. den mängd vatten som förekommer i tre av råvarorna, pH hos råvarorna, korrosionsanalys av burken och resultatet från användning av inhibitorer.

4.1 Vattenhalt

Tabell 1 visar vattenhalten i råvarorna, där mängd vatten bestämdes med Karl Fischer-titrering. Bokstäverna C, D och E är de råvaror som misstänks har spår av vatten. C och D är två olika sorters lösningsmedel och E är ett bindemedel. Datumerna visar när de levererades och analyserades. Råvaran som benämns som C, levereras en gång i veckan till företaget, medan råvaran E kommer en gång i månaden.

Tabell 1. Mängd vatten som finns i råvarorna C, D och E.

Råvara	Datum vid intag	Vattenhalt
C	26/3 -13	0,05%
C	5/4-13	0,07%
D	23/3-13	0,05%
E	7/5-13	0,08%

4.2 pH och burk

Ändring i pH undersöktes under en 9-veckors period. Detta gjordes i ett vattenbad med en temperatur på 53°C grader för att påskynda processen. Mätningar av pH gjordes två gånger i veckan och man såg förändring i en av råvarorna. Resultatet visade att en av råvarorna blev surare med tiden. Denna råvara

är ett bindemedel och minskningen skedde kontinuerligt från pH 6 till 5,4 under 9 veckor. Resterande råvaror hade stabilt pH runt 6.

Gasmättningsförsök gjordes på bindemedlet med det låga pH värdet, för att se om det bidrog till gasutveckling. Det sura bindemedlet har väldigt hög viskositet och testet kunde inte utföras utan att späda det med ett annat bindemedel som har lägre viskositet. Testet utfördes även på bindemedlet, med låg viskositet, för att konstatera att den inte bidrog till gasexpansionen. Aluminiumpigment tillsattes i båda proverna.

I tabellerna 2-3 presenteras provresultaten från gasexperimenten och det visade sig att under en vecka hade det bildats 6 ml gas från det sura bindemedlet, A. Råvaran B, som användes som bindemedel vid utspädningen, gav ingen gas. Resultatet bekräftar att surt pH runt 5 kan ge negativ effekt med aluminiumpigment.

Tabell 2. Förändring i pH hos testade bindemedel.

Råvara A	pH 6 minskad till pH 5.4
Råvara B	pH 6

Tabell 3. Noterad gasutveckling vid experiment med vattenbadet.

Råvaror	A+B	B
Gasutveckling under en vecka	6 ml	0 ml

4.3 Inhibitorer

Provresultaten för inhibitorerna visas nedan i tabell 4. Polymer inhibitorn (prov 1) klarade inte av testet då de redan efter två timmar emitterat 10 ml gas. De andra två inhibitorerna gav utmärkta resultat under en vecka och läts då stå kvar ytterligare två veckor, utan noterad gasutveckling.

Prover:

1. Polymer
2. Fosfor
3. Kisel

Tabell 4. Inhiberingen med polymer, fosfat och kisel.

Datum	Prov 1 mängd gas (ml)	Prov 2 mängd gas (ml)	Prov 3 mängd gas (ml)
130328 kl 12,00	0	0	0
130328 kl 14,00	10ml	0	0
130330	20ml	0	0
130402	20ml	0	0
130403	20ml	0	0
130405	20ml	0	0

4.3.1 Polymer inhibitor

pH-värdet är av stor betydelse för att den polymera inhibitorn ska fungera. Eftersom ingredienserna i färgen har låga pH-värden kommer inte gasutveckling att kunna stoppas. Den polymera inhibitorn skulle kunna vara effektiv i mer alkaliska miljöer där $\text{pH} > 10$.¹²

En annan effekt som också kan försämra polymerens inhiberingsförmåga är att färgen är lösningsmedelsbaserad färg, vilket kan få polymerer att lösa upp sig. Polymeren runt aluminiumpigmenten kommer då att lösas upp och aluminiumpigmentet blir reaktivt, vilket kommer att starta gasutveckling.

4.3.2 Fosfor inhibitor

Fosforsyra gav ingen gasbildning. Detta indikerar att aluminiumet har stark attraktion till fosforsyra och blir neutralt laddad. Nackdelen med denna inhibitor är att den fick pigmentet att tappa sin silvriga färg och bli gråare i färgen.

Även synligt korrosionsangrepp syntes i burkar när aluminiumfosfatpasta transporterades från fabriken där den tillverkades. Denna burk var av järnbaserad plåt och man kunde se tydliga angrepp jämför med de andra två burkarna som fosfor och kisel inhibitorer transporterades i.

Utifrån dessa resultat kan man se att fosforsyra som inhibitor kan påverka aluminiumets kvalitet. Det sker troligtvis ett korrosionsangrepp på aluminiumpigmenten. Detta kan hindras om man lägger i ett korrosionsskyddande medel i aluminiumpigmentpastan. Fler experiment måste dock utföras för att avgöra livslängden hos inhiberingen.¹³

4.3.2 Kisel inhibitor

Denna inhibitor gav ingen gasutveckling och förändrade inte kvaliteten på något vis. Kisel kan därför ses som bäst i test. Men den är dyrast av de inhibitorer som testades. Det finns heller ingen tydlig förståelse för hur länge inhiberingen kommer att hålla och därför måste fler tester utföras.

5. Diskussion

Studien kan anses ha gett goda resultat och mer förståelse för rotorsaken till jäsning i aluminiumfärg. Det har konstaterats att det finns vatten i råvarorna och en av råvarorna har lågt pH. Detta är parametrar som kan påskynda jäsningen. Fortsatta studie rhos andra produkter rekommenderas för att undersöka/förhindra jäsningen av aluminiumpigment. I detta avsnitt diskuteras vad som initierar denna jäsning och vilka områden som man bör fokusera på i framtida studier.

5.1 pH för aluminiumpigment

Större och mer omfattande studier bör göras för att undersöka aluminiumpigments känslighet för olika pH-värden. Det finns studier som har gjorts på aluminiumplåtar där man har sett att pH spelar en avgörande roll och det blir korrosionsangrepp i intervallet $\text{pH} 4-8,5$.⁶ Både kemiska och fysikaliska egenskaper kan påverkas beroende på typ av aluminium t.ex. plåt, folie eller partikulärt. På grund av aluminiumpigmentets partikulära form är dess oxidskydd väldigt tunt. Detta kan bidra till diffusionseffekter och angrepp på aluminiumpigmentet som skiljer sig från en plåt eller folieyta.

5.2 Burken betydelse

Eftersom färgen innehåller en hög koncentration av aluminium och burken är av järn kan det troligtvis ske en galvanisk reaktion mellan aluminium och burken. Resultatet visade någon form av punktkorrosion på botten av den burk som granskades. Burkarna är lackade på insidan för att ge skydd. Det är dock ett tecken på att det förekommer diffusion genom lacken på botten av burken. Fler undersökning bör göras på burkarna för att undersöka om och hur detta ökar acceleration av gasutvecklingen.

5.3 Vidare utredning hos inhibitorerna

Livslängden hos inhibitorerna är ännu inte fastställda. En kontinuerlig undersökning av gasutvecklingen bör göras eftersom man inte vet hur länge dessa inhibitorer är aktiva. Det är även viktigt att undersöka att kvaliteten håller så att de inte sönderfaller med tiden.

5.4 Oxidskydd hos pigmentet

Oxidskyddets tjocklek styrs av aluminiumets storlek och form. Vanligtvis är mindre partiklar mer reaktiva. Om man skulle förändra storleken på pigmenten kan man kanske minimera diffusionen genom pigmentytorna (se även avsnitt 5.1). Däremot kan kvaliteten också förändras för denna färg men man vet inte ifall det skulle försämrats eller förbättras, vilket bör utredas.

5.5 Vattenhalt

Aluminiumpigment reagerar väldigt lätt med vatten och bildar då vätgas. Mängd utvecklad gas beror på koncentrationen av aluminium som färgen innehåller. Det finns även färger som tillverkas med lägre koncentration av aluminium och dessa har normalt inga problem med expansion av gas i färgburken. Tester har gjorts på aluminiumfärg med lägre koncentration av aluminium, som inte gav någon vätgas. Dessa tester utfördes i vattenbad, men bara under en vecka och de kanske skulle utveckla gas efter en längre tidsperiod. De är uppenbart att högre koncentration av aluminium får reaktionen att accelerera.

Det finns ett flertal olika möjligheter där vatten kan tillföras färgen:

- Råvarorna är inte helt vattenfria.
- Vid transport, där bilarna förvaringstankar tvättas efter varje gång man har transporterat råvaror, kan ge spår av vatten.
- Kondens, när råvarorna står utomhus och bli påverkade av klimatet.

6. Slutsatser

Rotorsaken till jäsningen av aluminiumfärg är troligtvis till stor del beroende av att det finns spår av vatten i råvarorna. Ett surt pH som får aluminium att oxidera lättare kan även vara en ytterligare viktig faktor till gasutveckling. Det har tidigare observerats att aluminiumflingorna kan oxidera vid ca pH=5, vilket kan anses vara en kritisk gräns. Det vatten som finns i färgen kan tillföras på olika sätt. Detta gör det svårt att hålla vattnet borta från aluminiumfärgen. Den höga koncentrationen av aluminium i den specifikt undersökta färgen är av stor betydelse för mängd vätgas som utvecklas. Koncentrationen av aluminium i färgen bör dock nog inte justeras då den påverkar produktens prestanda och funktion. Värme är också av betydelse för reaktionens acceleration. Det kan noteras att i varma länder sker

expansion av gas i färgburkar fortare än i kallare länder. En möjlighet att förhindra denna gasutveckling är genom tillsatts av inhibitorer. Det finns ett flertal inhibitorer, men ett viktigt kriterium är att de måste vara kompatibla med övriga råvaror i färgen. De inhibitorer som undersöktes var verksamma genom att de skyddade pigmenten. En viktig fråga som kan utredas vidare är om man skulle kunna acceptera färgens gråa nyans som fås av den fosfatbaserade inhibitorn eller om det är kommersiellt möjligt att använda en kiselbaserad inhibitor, som i denna studie uppvisat den klart bästa förmågan att inhibera vätgasutveckling i aluminiumbaserad färg.

7. Referenser

¹Nationalencyklopedin (2013-06-07)*färg*, Available at: <http://www.ne.se> (Accessed: 07-05-2013).

²Muller, Bodo;Oughourlian, Claude;Triantafillidis, Dimitrios (Jun 2001) 'Stabilization of aluminum pigment in waterborne paints', *Journal of Coatings Technology*,73,917(1-5), pp. 81-84.

³Philip Karlsson, Anders E.C. Palmqvist, Krister Holmberg (2006) 'Surface modification for aluminium pigment inhibition', *Advances in Colloid and Interface Science*, (1-14), pp. 121–134.

⁴Mayborodoff, O. (1981). Aluminum pigments, aluminum paints, metallic paints and iridescent paints. *Double Liaison*, (308), 36-58, 60. Retrieved from <http://search.proquest.com/docview/23700346?accountid=10041>

⁵Anders Södergren () *aluminium*, Available at: <http://www.ne.se/lang/aluminium> (Accessed: 2013-05-25).

⁶Christian Vargel (2004) *Corrosion of Aluminium*, The Netherland: ANSI/NISO.

⁷Dongliang(C) (2009-9-22 15:20:39) *Classification of aluminum paste*, Available at: <http://www.dongliang.cc/en/page/Default.aspx?ID=83.html> (Accessed: 27-04-2013).

⁸Roland Kjellander (2013-05-24)*polyelektrolyter*, Available at: <http://www.ne.se/lang/polyelektrolyter> (Accessed: 09-04-2013).

⁹Bodo Muller (1999) 'Polymeric corrosion inhibitors for aluminium pigment', *Reactive & Functional Polymers*, 39 (), pp. 165–177.

¹⁰Margareta Östman (2010) *Oorganiskafosfater*, Available at: http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/oorganiska_fosfater.htm (Accessed: 09-05-2013).

¹¹Peter Bruttel, Regina Schlink/ Metrohm Monograph (2003-09) *Water Determination by Karl Fischer Titration*, Switzerland :Metrohm Ltd.

¹²Bodo Muller (1999) 'Polymeric corrosion inhibitors for aluminium pigment', *Reactive & Functional Polymers*, 39 (), pp. 165–177.

¹³Muller, Bodo;Oughourlian, Claude;Triantafillidis, Dimitrios (Jun 2001) 'Stabilization of aluminum pigment in waterborne paints', *Journal of Coatings Technology*, 73,917(1-5), pp. 81-84.

¹⁶ SMB (2008) *SBM-Professional Manufacturer of Quarry and Mining Equipment*, Available at: <http://www.malysiacrushers.com> (Accessed: 05-05-2013).