



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255126

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 05 04 86

(21) PV 2458-86.W

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 5/08,
C 01 B 25/16,
C 01 G 45/00

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Antikorozní termicky stabilní pigment

Řešení se týká použití difosforečnanu dimanganatého jako antikorozního termicky stabilního pigmentu. $Mn_2P_2O_7$ je stabilní do vysokých teplot a má účinné antikorozní schopnosti při použití do nátěrových hmot i do jiných druhů protikorozně-ochranných vrstev, včetně anorganických pojiv pro vysokoteplotní účely. Řešení může mít použití v pigmentářské technologii a v průmyslu nátěrových hmot.

Vynález se týká použití difosforečnanu dimanganatého jako antikoroziního termicky stabilního pigmentu.

V posledních letech se používají jako antikoroziní pigmenty ve stále větším měřítku fosforečné sloučeniny. Nahrazují se jimi do nedávné doby v tomto směru široce používané některé sloučeniny olova a zinečnaté sloučeniny chromu. Známé je jednak použití některých jednoduchých fosforečnanů a dále použití, resp. navrhované použití některých kondenzovaných fosforečnanů. Tyto látky mají schopnost potlačovat korozi kyslíkem ve vlhkém, vodném prostředí, zejména u železných, ocelových a litinových materiálů.

V nich obsažené fosforečné anionty vážou totiž korozi uvolňované ionty železa do formy nerozpustného fosforečnanu, jež pak vytvoří povlak, zároveň pasivující povrch kovu. Příznivě se na antikoroziním působení fosforečnanů mohou projevovat také jejich kationty. Známé je v tomto směru např. působení iontů zinku, dále také iontů chromu, manganu a vápníku. V současné době je poměrně rozšířené použití dihydrátu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dále se používá i trihydrát fosforečnanu chromitého - $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a také fosforečnany některých kovů alkalických zemin. Z jednoduchých fosforečnanů manganu byly zatím potvrzeny určité antikoroziní schopnosti u $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ a také u hydrogen- a dihydrogenfosforečnanu - MnHPO_4 a $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Je také známo navrhované zvýšení antikoroziních účinků jednoduchého fosforečnanu zinečnatého přidávkou iontů manganatých. Jednoduché fosforečnany však svými antikoroziními účinky nedosahují úrovně nejlepších pigmentů na základě sloučenin olova i sloučenin chromu se zinkem. Proto je nutné aplikovat je do nátěrových hmot v poměrně velkých množstvích (koncentracích), aby antikoroziní působení bylo dostatečně účinné. Jejich další nevýhoda je založena na skutečnosti, že je třeba použít je ve formě přesně definovaných hydrátů (tj. s určitým obsahem krystalové vody), neboť jen tyto jsou dostatečně antikorozině účinné.

Tím je také výrazně omezena jejich termická stabilita (maximálně do teplot okolo 150°C) a nelze je tedy použít do antikoroziních vrstev - povlaků pro výšeteplotní účely. Navíc může tato termická nestabilita komplikovat závěrečné mechanicko-tepelné operace úpravy pigmentu nebo také jeho dispergaci do antikoroziních hmot. V některých případech použití, může být další nevýhodou jednoduchých fosforečnanů, také jejich určitá rozpustnost ve vodných ne zcela neutrálních prostředích.

Mohou se také časem znehodnocovat nátěry v důsledku jejich částečného vymývání. To při širokém použití některých těchto látek jako antikoroziních pigmentů může vést i k určitým hygienicko-ekologickým problémům (zejména v případě fosforečnanu chromitého, částečně i zinečnatého). Příprava jednoduchých fosforečnanů, vzhledem k nutnosti získat je v poměrně čisté podobě a vždy s přesným obsahem krystalové vody, není technologicky jednoduchou operací. Navíc vyžadují použití poměrně kvalitních surovin a mají poměrně vysoký obsah surovinově většinou náročnější složky kovu, jež je z hlediska antikoroziního působení méně účinná než složka fosforečná.

Druhou skupinou fosforečnanů používaných nebo navrhovaných pro antikoroziní účely jsou některé kondenzované fosforečnany. Nejznámější jsou zatím tzv. polyfosforečnanová skla, což jsou vyšší lineární fosforečnany, které mají fosforečné anionty uspořádány do polymerního řetězce. Jako kationty obsahují většinou alkalické kovy (Na, K), dále kovy alkalických zemin (Ca, Mg) a v některých případech také další kationty (Zn, Cd, Al, Fe). (Případ použití či navržení vyšších lineárních fosforečnanů manganatých jako antikoroziních pigmentů není zatím znám). Polyfosforečná skla však mají pro použití jako antikoroziní pigmenty rovněž některé nedostatky.

Předně svými antikoroziními účinky také nedosahují úrovně nejlepších ze sloučenin olova. I když je jejich termická stabilita výrazně vyšší než v případě hydrátů jednoduchých fosforečnanů, je rovněž omezená.

Při teplotách 400 až 600 °C totiž dochází k jejich rekrytalizaci - ztrátě sklovitého charakteru a často také ztrácí charakter aniontu v podobě vyššího polymeru; nelze je tedy použít do protikorozně-ochranných vrstev pro teploty ještě vyšší. Při aplikaci vyšších lineárních fosforečnanů vadí také jejich vyšší rozpustnost a dokonce sklon k navlhávání, jsou-li v práškovité pigmentové podobě. Jejich částice aplikované v ochranných vrstvách pak mohou působením vlhkosti přecházet až na dihydrogenfosforečnany, které jsou snadno rozpustné a snadno se mohou vymývat, čímž se zmíněné vrstvy (např. nátěrové filmy) rozrušují.

To je nevýhodné z hlediska požadavku na jejich dlouhodobé antikoroziní působení, neboť se vrstvy stávají propustnými pro plynná a kapalná média způsobující korozi. Navíc při širokém použití některých těchto látek (např. s kationty Cd a Zn) pak z toho mohou vznikat i určité hygienicko-ekologické problémy. Zřejmě největší nevýhodou vyšších lineárních fosforečnanů je energetická, materiálově-konstrukční a také technologická náročnost jejich přípravy.

Je třeba je získávat cestou přes taveninu, při vysokých teplotách 800 až 1 300 °C, která je značně agresivní a z níž už do určité míry i vytěká fosforečná složka. Oproti druhým typům fosforečnanových pigmentů jsou navíc vyšší lineární fosforečnany vzhledem ke svému sklovitému charakteru, náročnější na závěrečné operace jejich úpravy do podoby pigmentových částic (zejména drcení a mletí). Komplikovanější je také jejich dispergace do nátěrových či jiných ochranných hmot.

Dalším typem ze skupiny kondenzovaných fosforečnanů vhodným pro použití jako antikoroziní pigmenty jsou v poslední době navrhované cyklo-tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů, mj. i manganu. Tyto sloučeniny odstraňují většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany i pro vyšší lineární fosforečnany. Cyklo-tetrafosforečnany jsou látky termicky velice stabilní, až do teplot svého tání, jež pro jednotlivé z nich leží v intervalu 800 až 1 280 °C.

Nad teplotou tání však ztrácí svoji strukturu i charakter cyklotetrafosforečnanu. Jsou také chemicky velice stabilní a jejich rozpustnost ve vodných i ne zcela neutrálních prostředcích je velmi malá, takže jejich antikoroziní působení má dlouhodobý charakter. To však může být v některých případech jejich použití, zejména do vlhkých agresivních prostředí, kde je třeba rychlejšího uvolňování fosforečných pasivujících aniontů, rovněž určitou nevýhodou. Cyklo-tetrafosforečnany mají vysoký podíl fosforečné složky, který je 2 až 3 krát vyšší než u jednoduchých fosforečnanů.

To je předností těchto látek, neboť jde o složku z antikoroziního hlediska nejúčinnější, avšak v některých případech může být při přípravě cyklofosforečnanů složkou i surovinově náročnější. Operace přípravy cyklo-tetrafosforečnanů nejsou tak technologicky, energeticky a konstrukčně náročné jako bylo uvedeno u druhých fosforečných sloučenin, ale někdy jsou obtížnější zvládnutelné z hlediska docílení dostatečných výtěžností čistého produktu.

Nedostatky uvedené pro jednoduché fosforečnany a pro vyšší lineární fosforečnany odstraňuje a výhody uvedené pro cyklo-tetrafosforečnany doplňuje, použití difosforečnanu dimanganatého jako antikoroziního termicky stabilního pigmentu. $Mn_2P_2O_7$ má pro pigmentářské použití vhodné základní fyzikální vlastnosti - hustotu, měrný povrch, spotřebu oleje, dále je prakticky bílý se zhruba 80% odrazivostí v celé oblasti viditelné části světelného spektra a je snadno dispergovatelný do organických pojiv nátěrových hmot i do jiných druhů pojiv, včetně anorganických.

Také rozpustnost difosforečnanu dimanganatého ve vodných prostředcích je vyšší než u cyklo-tetrafosforečnanu dimanganatého, a tak fosforečné pasivující anionty uvolňuje rychleji. Difosforečnan se ale rozpouští také stupňovitě a prakticky regulovaně, podle míry koroziního působení prostředí.

Regulovaně se tedy uvolňují i pasivující fosforečné anionty. V prvním stupni antikoroziního působení uvolňuje $Mn_2P_2O_7$ pozvolna jednu polovinu aniontů a zbytek přechází na jednoduchý fosforečnan. Ten je stále ještě v podobě pevné částice, takže se nerozrušuje v této fázi nátěrový film, resp. jiná ochranná vrstva, do kterých byl difosforečnan jako antikoroziní pigment použit. Jednoduchý fosforečnan pak dále antikorozně rovněž působí, takže působení difosforečnanu je dlouhodobějšího charakteru. $Mn_2P_2O_7$ je zcela stabilní až do teploty svého tání ($1\ 160\ ^\circ C$), avšak i po této teplotě, je-li v inertním pojivu, se jeho složení nemění a po snížení teploty pod $1\ 160\ ^\circ C$ opět tuhne na pevné částice difosforečnanu.

$Mn_2P_2O_7$ má příznivější molární poměr P/Mn než je tomu u jednoduchého fosforečnanu. Při technologii přípravy difosforečnanu dimanganatého se poměrně snadno dosáhne vysoké výtěžnosti čistého produktu, který má prakticky pigmentovou podobu a přitom nejsou velké nároky na kvalitu výchozích surovin.

V dalším jsou uvedeny příklady některých pigmentových vlastností a dokumentovány antikorozně-inhibiční účinky difosforečnanu dimanganatého. Pigmentové vlastnosti $Mn_2P_2O_7$ odpovídají běžným anorganickým pigmentům a jeho antikorozně-inhibiční účinky se ukázaly lepší než mají komerční antikoroziní pigmenty založené na dihydrátu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého.

P ř í k l a d 1

Byly stanoveny některé vlastnosti difosforečnanu dimanganatého, mající vztah k jeho pigmentovému použití a inhibičnímu působení:

hustota	3,55 g/cm ³
měrný povrch	1,85 m ² /g
spotřeba lněného oleje	21,5 g oleje/100 g $Mn_2P_2O_7$
pH vodného výluhu	6,19
- 8 dní po vložení ocelového plechu	6,89
- 8 dní po vyjmutí ocel. plechu	6,31
inhibiční vlastnosti vodného výluhu	
- korozní úbytky oceli po 8 dnech ponoření do výluhu	2,52 mg/g

P ř í k l a d 2

Byly hodnoceny inhibiční schopnosti nátěrů připraveného s pomocí olejové nátěrové hmoty obsahující jako antikoroziní pigment $Mn_2P_2O_7$. Nátěrová hmota měla složení (hmot. %): 29 % lněného oleje, 43 % pigmentu železitě červeně, 10 % pigmentu zinkové běloby, 7 % mastku, 1 % sikativ (1 % oktanátu kobaltnatého v benzínu) a 10 % $Mn_2P_2O_7$. S pomocí této nátěrové hmoty byly provedeny nátěry (ČSN 673 004) na destičky z ocelového plechu tloušťky 0,6 mm (válcovaného za studena), které byly podrobeny třem korozním zkouškám. Při první zkoušce byly stanoveny korozní úbytky po 21 dnech v kondenzační komoře s parami SO₂ (ČSN 038 131), které činily 1,76 mg/g. Při druhé byly stanoveny korozní úbytky po 8 dnech v komoře s parami kyseliny chlorovodíkové (ČSN 673 094), jež představovaly pouze 1,65 mg/g. Při třetí, tzv. zrychlené zkoušce odolnosti proti podkorodování - podle Macha a Schiffmana (ČSN 673 087) byla stanovena plocha poškozeného nátěru, jež byla jen 18 mm².

P ř í k l a d 3

S nátěry na ocelových destičkách připravenými podle příkladu 2 byla provedena klasifikační zkouška nátěrové hmoty podle ČSN 673 004:

- zkouška A - plocha poškozeného nátěru v kondenzační komoře s obsahem SO₂ činila 23 mm² (hodnoceno 4 body)

- zkouška B - plocha poškozeného nátěru v roztoku NaCl s H_2O_2 byla $28,5 \text{ mm}^2$ (4 body)
- zkouška C - relativní hmotnostní úbytky ocelového plechu ve výluzích nátěrových filmů představovaly 7,88 % z hmotnostních úbytků v destilované vodě (3 body).

Olejová nátěrová hmota s obsahem 10 hmot. % $Mn_2P_2O_7$ je tedy hodnocena klasifikační třídou ČSN 673 004 Fe-2.

P ř í k l a d 4

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 z ocelové nátěrové hmoty s obsahem 10 hmot. % $Mn_2P_2O_7$ byly po dobu 2 roků vystaveny působení povětrnostních podmínek východočeské chemicko-průmyslové aglomerace. Hmotnostní úbytky v důsledku koroze (ČSN 038.140) se pohybovaly v rozmezí 2,5 až 4 mg/g.

P ř í k l a d 5

Byla posouzena termická stabilita difosforečnanu dimanganatého, kalcinací v elektrické peci na různé teploty do 1400°C s následným rozбором kalcinátů metodami instrumentální analýzy. $Mn_2P_2O_7$ byl zcela stabilní až do 1160°C , kdy tál, avšak z hlediska složení byl stabilní až do 1400°C . Po ochlazení a ztuhnutí opět představoval krystalický difosforečnan.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Použití difosforečnanu dimanganatého jako antikorozního termicky stabilního pigmentu.