



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

[22] Přihlášeno 06 05 86
[21] (PV 3283-86.D)

[40] Zveřejněno 16 05 88

[45] Vydáno 15 04 89

260487
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 09 D 5/08
C 01 B 25/38
C 01 F 5/00

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

[54] Antikorozní termicky stabilní pigment

1

Řešení se týká použití difosforečnanu dihořečnatého jako antikorozního termicky stabilního pigmentu. $Mg_2P_2O_7$ má velmi dobré antikorozní inhibiční účinky již při poměrně nízké koncentraci v nátěrové hmotě či jiném pojivu. Je termicky zcela stabilní do vysokých teplot, takže ho lze použít i pro vysokoteplotní účely. Obsahuje poměrně vysoký podíl surovinově dostupné hořečnaté složky, která navíc příznivě ovlivňuje alkalitu vlhkých agresivních médií, případně prostupujících nátěrem či jinou ochrannou vrstvou. Řešení se může uplatnit v pigmentářské technologii, v průmyslu nátěrových hmot a při přípravě vysokoteplotních ochranných vrstev.

2

Vynález se týká použití difosforečnanu dihořečnatého jako antikoročního termicky stabilního pigmentu.

Účinnými antikorozními pigmenty jsou některé sloučeniny olova a sloučeniny na základě chromanu zinečnatého. V poslední době jsou však z hygienicko-ekologických důvodů nahrazovány fosforečnými sloučeninami. Fosforečnany potlačují korozi kyslíkem ve vlhkém, vodném prostředí, zejména u železných materiálů (ocel, litina), kde vážou ionty železa vznikající korozi, do nerozpustného fosforečnanu. Ten pak vytváří povlak, jež zároveň pasivuje povrch kovu. Na antikoročních účincích se mohou příznivě projevit i kationty fosforečnanů. V souhlase s příznivými účinky vápenatých iontů a s některými níže uvedenými údaji lze očekávat určité inhibiční schopnosti i u iontů hořečnatých. Z fosforečných sloučenin jsou používány, resp. navrhovány k použití jako antikoroční pigmenty především jednoduché fosforečnany. Druhou skupinu představují kondenzované fosforečnany. Patří do ní jednak, zatím častěji navrhovaná tzv. polyfosforečná skla (vyšší lineární fosforečnany) a dále v poslední době autorem tohoto vynálezu navrhované cyklo-tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů, mj. i hořčíku a nověji také difosforečnany zinku, manganu, mědi, kobaltu a niklu.

Z jednoduchých fosforečnanů je zatím nejrozšířenější fosforečnan zinečnatý ve formě dihydrátu — $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Známe je také použití $\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a fosforečnanů některých kovů alkalických zemin, zejména vápníku. Navíc je v poslední době používán i podvojný vápenato-zinečnatý fosforečnan — $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Vápenaté ionty se projeví na působení antikoročních pigmentů i tehdy, jsou-li v podobě příměsí. Účinně zvyšují alkalitu vlhkosti, případně prostupují nátěrem, či obecně protikorozně ochrannou vrstvou. Podobný účinek lze opět očekávat i u iontů hořečnatých. Použití jednoduchých fosforečnanů jako antikoročních pigmentů má řadu nevýhod. Hlavní nevýhodou těchto sloučenin je, že zatím nedosahují antikoročních účinků nejlepších pigmentů z olovnatých i chromanových a je třeba aplikovat je do nátěrových hmot v poměrně velkých množstvích (koncentracích), aby jejich antikoroční účinky byly uspokojivé. Další nevýhodou jednoduchých fosforečnanů je poměrně nízká termická stabilita těchto látek, vyplývající z jejich definované hydratované formy, která je u nich pro antikoroční působení nezbytná. Nelze je tedy použít do protikorozně ochranných vrstev pro vyšší teploty (nad 150°C). Jejich menší termická stabilita také může komplikovat závěrečné mechanicko-tepelné operace přípravy a úpravy pigmentu a také jeho dispergaci do antikoroční hmoty. Z hlediska dlouhodobého antikoročního působení jednoduchých fosforeč-

nanů může být také určitou nevýhodou jejich částečná rozpustnost ve vodných, ne zcela neutrálních prostředích (např. působení tzv. kyselých dešťů). Časem může dojít k vymývání částic pigmentu z ochranné vrstvy a tím k porušení její nepropustnosti pro korozi způsobující média. Technologie přípravy jednoduchých fosforečnanů také není jednoduchou operací, vzhledem k nutnosti získání přesně definovaného hydrátu. Vyžaduje také kvalitní suroviny, přičemž obsah složky kovu, která je méně účinná než složka fosforečná, je poměrně vysoký.

První skupinu z kondenzovaných fosforečnanů navrhovaných či používaných jako antikoroční pigmenty představují tzv. polyfosforečná skla. Tyto vyšší lineární kondenzované fosforečnany obsahují anionty v podobě polymerního řetězce. Jsou navrhovány s různými kationty sodnými, draselnými a vedle vápenatých také s kationty hořečnatými; někdy potom také se zinečnatými, kadmnatými, hliníťnými nebo železitými.

Polyfosforečná skla svými antikoročními účinky opět nedosahují úrovně nejlepších pigmentů olovnatých. Jejich termická stabilita je sice výrazně vyšší než u jednoduchých fosforečnanů, ale je rovněž omezená, neboť v rozmezí teplot 400 až 600°C rekrystalují a většinou ztrácejí charakter výšepolymerního aniontu. Proto je nelze použít do protikorozně ochranných vrstev nad tyto teploty.

Vyšší lineární fosforečnany jsou také částečně rozpustné a jsou-li v práškové — pigmentové podobě mají dokonce sklon k navlhání. Působením vlhkosti přecházejí postupně až na dihydrogenfosforečnany, ty jsou pak snadno rozpustné, mohou se snadno vymývat z ochranných vrstev, které se tak rozrušují a stávají se prostupnými pro korozi média. Vyšší lineární fosforečnany pak nejsou dlouhodoběji antikorozně účinné, nehledě k tomu, že jejich použití v širokém měřítku (zejména Cd a Zn produktů) tak může vést i k hygienicko-ekologickým problémům.

Další nevýhodou těchto sloučenin je vysoká náročnost jejich přípravy, zejména z energetického a konstrukčního hlediska. Přípravují se totiž z tavenin při vysokých teplotách (800 až 1300°C), jež jsou značně agresivní a z nichž částečně již těkají agresivní fosforečné zplodiny. Produkty mají sklovitý charakter, a tak jsou také poměrně náročné závěrečné operace jejich úpravy do práškové — pigmentové podoby i dispergace do nátěrové či jiné hmoty.

Nejnověji navrhované k použití jako antikoroční pigmenty cyklo-tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů (mj. i hořčíku) odstraňují většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany i pro vyšší lineární fosforečnany. Jsou termicky velmi stabilní až do teploty svého tání (hořečnatý produkt do 1160°C). Nad touto

teplotou se však rozkládají. Cyklo-tetrafosforečnany jsou také chemicky velmi stabilní, s velmi malou rozpustností ve vodných a ne zcela neutrálních prostředích, takže jejich antikoroziční působení má dlouhodobý charakter; zejména do vlhkých, agresivních prostředí, to však může být jejich nevýhodou, neboť tehdy je třeba rychlejšího uvolňování fosforečných pasivujících aniontů.

Cyklo-tetrafosforečnany mají vysoký podíl fosforečné antikorozně účinnější složky, který je 2 až 3-krát vyšší než u jednoduchých fosforečnanů. V případě některých produktů však může tato složka být surovinově náročnější než složka kationtová. To platí především pro cyklotetrafosforečnan divápenatý a dihořečnatý, kdy je kationtová složka velmi levná a bylo by z tohoto hlediska výhodné její podíl v pigmentu zvýšit, avšak zachovat přitom charakter kondenzovaného fosforečnanového aniontu (například jako je tomu u difosforečnanu). Příprava cyklo-tetrafosforečnanů není tak technologicky a konstrukčně náročná jako příprava druhých uvedených fosforečnanů.

Jako antikoroziční pigmenty jsou nejnověji rovněž navrhovány difosforečnany zinku, manganu, mědi, kobaltu a niklu, jež doplňují výhody uvedené pro cyklo-tetrafosforečnany. Mají ještě vyšší termickou stabilitu, jsou poněkud rychleji působící a mají o něco nižší obsah surovinově náročné i když antikorozně velmi účinné fosforečné složky. Vyšší je zato obsah složky kationtové — dvojmocného kovu — která však ve většině případů dosud navrhovaných difosforečnanů není složkou surovinově nenáročnou. Z tohoto hlediska se jeví velice efektivní využití difosforečnanu s nějakým levným kationtem, např. hořečnatým.

Použití difosforečnanu dihořečnatého jako antikorozičního termicky stabilního pigmentu odstraňuje proto nedostatky uvedené pro jednoduché fosforečnany a pro vyšší lineární fosforečnany, doplňuje výhody uvedené pro cyklo-tetrafosforečnany a pro druhé difosforečnany (resp. rovněž odstraňuje jejich některé nedostatky).

$Mg_2P_2O_7$ má vhodné základní pigmentové vlastnosti — hustotu, měrný povrch, spotřebu oleje, je zcela bílý a snadno dispergovatelný do organických i anorganických pojiv.

Rozpustnost difosforečnanu dihořečnatého je vyšší než cyklo-tetrafosforečnanu dihořečnatého, a tak se z něho uvolňují fosforečné pasivující ionty rychleji. Opět však stupňovitě a prakticky regulovaně, podle míry korozičního působení prostředí. V prvním stupni se pozvolna uvolňuje třetina aniontů a tuhý zbytek odpovídá jednoduchému fosforečnanu. Proto se v této fázi ještě téměř neporušuje nepropustnost nátěrového filmu, resp. jiné ochranné vrstvy, do které byl difosforečnan aplikován.

Zbýlý fosforečnan pak dále opět ještě antikorozně působí, takže celkově má $Mg_2P_2O_7$

dlouhodobější účinky. Přitom uvolňované hořečnaté ionty účinně zvyšují alkalitu atakujícího vlhkého, vodného prostředí; jejich působení v tomto směru se ukazuje vyšší než v případě iontů vápenatých. Difosforečnan dihořečnatý je také zcela stabilní až do teploty svého tání $1185^\circ C$ a i po dosažení této teploty je rovněž ještě stabilní. Difosforečnan má molární poměr P/Mg rovný jedné. To je hodnota vyšší a z antikorozičního hlediska výhodnější než u jednoduchých fosforečnanů a naopak je zase nižší a tím surovinově nenáročnější než u cyklo-tetrafosforečnanů.

Obsah levné hořečnaté složky je oproti cyklo-tetrafosforečnanu dihořečnatému dvojnásobný. Při technologii přípravy difosforečnanu dihořečnatého se snadno dosáhne poměrně vysoké výtěžnosti čistého produktu, jež je prakticky v pigmentové podobě a přitom nejsou velké nároky na kvalitu výchozích surovin. Lze použít přírodního magnezitu, odpadního uhlíčitanu hořečnatého či různých hořečnatých kalů a méně kvalitní (extrakční) zředěné kyseliny fosforečné.

V dalším jsou uvedeny příklady některých stanovených pigmentových vlastností $Mg_2P_2O_7$, jež zhruba odpovídají nejběžnějším anorganickým pigmentům.

Dále jsou uvedeny příklady stanovených antikorozně-inhibičních schopností difosforečnanu dihořečnatého, které dokumentují jeho lepší schopnosti v tomto směru než mají komerční antikoroziční pigmenty založené na dihydrátu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého.

Příklad 1

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

hustota	3,15 g/cm ³
měrný povrch	5,38 m ² /g
spotřeba lněného oleje	32,5 g oleje na $Mg_2P_2O_7$
	100 g $Mg_2P_2O_7$
pH vodného výluhu	9,9
— 8 dní po vložení ocel. plechu	8,8
— 8 dní po vyjmutí ocel. plechu	9,7
inhibiční vlastnosti vodného výluhu	
— koroziční úbytky oceli po 8 dnech ponoření do výluhu $Mg_2P_2O_7$	12,0 g/m ²

Příklad 2

Byly srovnávány schopnosti nátěrů připravených s pomocí tří olejových nátěrových hmot (a, b, c) obsahujících jako antikoroziční pigment:

- a) difosforečnan dihořečnatý ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)
 b) komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částechkách oxidu železitého (železitě červeně)
 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3]$
 c) komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částechkách oxidu titaničitěho (titanové běloby)
 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2]$

Nátěrová hmota s $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ měla složení (hmot. %):

29 % lněného oleje,
 43 % pigmentu železitě červeně,
 10 % pigmentu zinkové běloby,
 7 % mastku,

T a b u l k a

- 1 % sikativ (1 % oktanátu kobaltnatého v benzínu) a
 10 % $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Nátěrové hmoty s jádrovými pigmenty obsahovaly:

29 % lněného oleje,
 7 % mastku,
 1 % sikativ a
 63 % jádrového pigmentu;

jádrové pigmenty obsahovaly vždy 16 % fosforečnanu zinečnatého, což odpovídalo 10 % jednoduchého fosforečnanu zinečnatého v nátěrové hmotě.

S nátěry připravenými podle ČSN 67 3004 na ocelovém plechu tloušťky 0,6 mm válcovaném za studena, byly provedeny korozní zkoušky (tabulka).

	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Nátěry s komerčními jádrovými pigmenty $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	Nátěr s $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Korozní úbytky ocel. plechu (resp. plochy poškozeného nátěru v okolí 100mm řezu) v kondenzační komoře s SO_2 po 21 dnech ČSN 03 0130	43,8 g/m ² (38 mm ²)	31,6 g/m ² (52 mm ²)	12,9 g/m ² (31 mm ²)
Korozní úbytky ocel. plechu v komoře s parami 18% kys. chlorovodíkové po 8 dnech	15,2 g/m ²	11,9 g/m ²	11,1 g/m ²
Plochy poškozeného nátěru při zrychlené ponorové zkoušce odolnosti proti podkorodování — podle Macha a Schiffmana (ČSN 67 3087)	28 mm ²	18 mm ²	14,25 mm ²
Plochy poškozeného nátěru (v okolí podélného 100mm řezu) po 14 dnech ponoření v 1 000 ml vodného roztoku obsahujícího 50 g NaCl a 10 ml H_2O_2	38,5 mm ²	32 mm ²	18,5 mm ²
Relativní hmot. úbytky ocel. plechu po 21 dnech ponoření do vodných výluhů nátěrového filmu (10 % hmot. suspenze nátěr. filmu po 14 dnech vy- luhování) — vztaženo na úbytky ocel. plechu po 21 dnech v dest. vodě	14,7 %	17,9 %	9,57 %

Příklad 3

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 z olejových nátěrových hmot s obsahem 10 hmot. % $Mg_2P_2O_7$, resp. 63 % jádrových pigmentů, byly po dobu 2 roků (resp. 1 roku) vystaveny působení povětrnostních podmínek východočeské chemickoprůmyslové aglomerace. Hmotnostní úbytky v důsledku koroze (ČSN 03 8140) se pohybovaly při použití nátěru s $Mg_2P_2O_7$ po dvou letech v rozmezí 13,9 až 18,5 g/m², zatímco při použití nátěrů s komerčními jádrovými pigmenty činily již po jednom roce 25 až 28 g/m².

Příklad 4

Byla posouzena termická stabilita difosforečnanu dihořečnatého kalcinací v elektrické peci na různé teploty, s následným rozbořem kalcinátů metodami instrumentální analýzy. $Mg_2P_2O_7$ je zcela stabilní až do teploty svého tání při 1185 °C a až do sledované teploty 1500 °C je z hlediska svého složení rovněž stabilní; po ochlazení a ztuhnutí opět představoval krystalický difosforečnan.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití difosforečnanu dihořečnatého jako antikorozního termicky stabilního pigmentu.