

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131300



(51) Int. cl.²

C 09 K 3/18
C 01 D 3/26

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(21) Patentsøknad nr. 1359/70
(22) Inngitt 13.04.70
(23) Løpedag 13.04.70
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 15.10.70
(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 27.01.75

(30) Prioritet begjært fra: 14.04.69 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 19 18 755

-
- (71)(73) DEUTSCHE SOLVAY-WERKE GESELLSCHAFT MIT
BESCHRÄNKTER HAFTUNG,
Postfach 11 02 70, 565 Solingen 11,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) KLUY, Werner,
HÖVELMANN, Horst, begge:
Bochum, Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Veisalt med et tilsetningsmiddel for reduksjon
av korrosjon betinget av metallklorider.

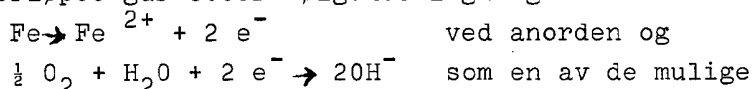
Oppfinnelsen vedrører et veisalt med et tilsetningsmiddel for reduksjon av korrosjon betinget av metallklorider, omfattende vannløselige salter av hexacyanoferro(II)-syre.

Det er kjent at det å holde gatene fri for sne og is under benyttelse av natriumklorid medfører korrosjonsskader på biler. Det er derfor selvfølgelig at man forsøker å finne tilsetninger til veisaltet som forhindrer korrosjon. Imidlertid står de høye omkostninger ved alle inntil nu kjente korrosjonsinhibitorer i urimelig forhold til deres virkning (sammenlign "Vorläufiges Merkblatt für Auftausalze gegen Winterglätte auf den Strassen. Forschungsgesellschaft für Strassenwesen E.V.") Det er en meget viktig oppgave å finne andre

131300

stoffer som har en god inhibitorvirkning og en ikke lakkbeskadigende virkning og dessuten har en antagbar pris.

De kjente og utstrakte ødeleggelser av jern i nøytral og også alkalisk oppløsning kommer istand på grunn av oppløst oksygen. Reaksjonsforløpet går etter følgende ligning:



reaksjonene ved katoden.

Jernets potensialverdi i elektrolytten er i motsetning til andre metaller, som f. eks. kobber, sølv osv., ikke like entydig bestemt, da tidsmessige forandringer finner sted såvel ved lokalanodene som også ved lokalkatodene. I tilfelle av rustent jern innvirker ikke så meget de egne ioners konsentrasjon som de medvirkende katodiske prosesser (H_2 -utvikling, eventuelt hydriddannelse, OH^- -ionedannelse, oppløsningens redoksverdier, pH-forskyvning og sekundærreaksjoner med sjiktdannelse, f. eks. kan tilveiebragte korrosjonsprodukter som Fe_3O_4 -elektroden overta potensialbestemmende funksjoner). De ved jern opptredende korrosjonspotensialer er i de fleste tilfeller blandingspotensialer.

Således er jern(II)-hydroksyd som primært korrosjonsprodukt bare bestandig når oksygen ikke er tilstede og blir ved hjelp av O_2 oksydert til jern(III)-oksyhydrat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eller $\text{FeO}(\text{OH})$. Det siste danner to modifikasjoner. α -fasen blir dannet ved sterkt oksygentilbud. Ved oksygenmangler dannes jern(II,III)-forbindelser, som senere kan gå over i γ -formen. Det er absolutt tenkelig at en tilsetning av en kompleksdanner til veisaltet ved hjelp av en mulig forskjell i stabilitetskonstantene for Fe^{2+} -komplekset og Fe^{3+} -komplekset bevirker og styrer dannelsen av bestemte korrosjonsprodukter og således påvirker korrosjonen i avgjørende grad.

Fra fransk patent nr. 1.546.035 er det kjent en fremgangsmåte til reduksjon, henholdsvis forhindring av sammenbakning av natriumklorid eller saltblanding som inneholder natriumklorid, hvorved natriumkloridet tilsettes en oppløsning av Berliner-blått som er fremstilt under anvendelse av en aminopolykarboksylsyre eller dens salter, derivater, delestere eller amider under anvendelse av en i og for seg kjent tilsetningsmetode, som påsprøyting, omrøring eller sammenmaling. Ulempen ved denne fremgangsmåte består deri at Berliner-blått som kjent har en blå farvetone og utgjør en tungtløselig forbindelse.

Denne forbindelse må benyttes under anvendelse av aminopolykarboksylsyre som kompleksdanner, da bare på denne måten det kan oppnås en jevn fordeling av det ellers tungtløselige Berliner-blått i strøsalt, henholdsvis stensalt. Berliner-blått har derimot på den annen side den fordel at det selv ved utvasking eller fjerning av aminopolykarboksylsyre forblir i saltet og ikke vaskes med ut.

Hensikt og oppgave ved foreliggende oppfinnelse var følgende å finne frem til et veisalt med et tilsetningsmiddel som muligjør en forhindring, henholdsvis redusering av den korrosjon som er betinget av veisalt. Et videre mål for oppfinnelsen besto deri at det ved hjelp av tilsetningsmidlet samtidig skjer en forhindring, henholdsvis redusering av veisaltets sammenbakningsvirkning. Kombinasjonen av reduseringen, henholdsvis forhindringen av korrosjonen og samtidig redusering av tendensen til sammenbaking og klumpdannelse for veisaltet er forsåvidt viktig, da på den ene side det ved de forskjellige værbetainger lagrede veisalt klumper seg sammen og ofte vanskelig igjen kan settes i en tilstand for utstrøing og på den annen side ved det store antall kjøretøyer en samfunnsøkonomisk interesse består i en vidtgående redusering av den korrosjon som betinges av veisaltet.

Hensikten med foreliggende oppfinnelse blir oppnådd ved et veisalt med et tilsetningsmiddel for reduksjon av korrosjon betinget av metallklorider, omfattende vannløselige salter av hexacyanoferro(II)-syre som er kjennetegnet ved at det inneholder 100 - 1600 g pr. tonn, fortrinnsvis 800 - 1600 g pr. tonn, av det vannløselige salt av hexacyanoferro(II)-syre, fortrinnsvis alkalihexacyanoferrat(II), og 44 - 4320 g pr. tonn, fortrinnsvis 700 - 1500 g pr. tonn etylendiamintetraeddiksyre eller et salt derav.

Som kompleksdanner ved tilsetning virker aminopolykarboksylsyren. Særlig fordelaktig er benyttelsen av etylendiamintetraeddiksyre. Stabilitetskonstanten for Fe/EDTA-komplekser er for Fe^{2+} : $k = 10^{14}$ og for Fe^{3+} : $k = 10^{26}$. Da nu Fe^{3+} /EDTA-komplekset er vesentlig stabilere enn det tilsvarende jern(II)-kompleks, skulle dannelsen av Fe^{3+} på overflaten til det rustne jern bli foretrukket. Blir nu jern(III)-ionene på overflaten fiksert ved dannelsen av tungt oppløsbare forbindelser, så skulle man vente et fastsittende beskyttelsesovertrekk. Det er absolutt tenkbart å benytte Berliner-blått-dannelsen, idet man benytter et oppløsbart salt av hexacyanoferro(II)-syren som annen inhibitor-komponent.

131300

Tilsetningsmidlet blir benyttet i molforholdet mellom hexacyanoferro(II)-syre og aminopolykarboksylsyre på 1 : 0,5 til 1 : 3, fortrinnsvis 1 : 1 til 1 : 2.

Fra det tyske patent nr. 1.229.570 og britisk patent nr. 1.037.363 er det riktignok kjent å benytte alkalimetallferrocyanider som midler mot sammenbaking og for å forhindre frysning av veisalt, men det er fra disse patenter ikke kjent den kombinasjon som er foreslått ved oppfinnelsen. Ved hjelp av kombinasjonen ifølge oppfinnelsen blir det foruten en reduksjon, henholdsvis hindring av korrosjonen oppnådd en reduksjon av tendensen til en sammenbaking og klumpdannelse for veisaltet. Nettopp kombinasjonen ifølge oppfinnelsen har vist seg særlig hensiktsmessig og gir den ønskede konstruksjonsreduksjon.

Forsøkseksempler:

A.1. Korrosjonsforsøk.

I saltoppløsninger med 15g, 50 g og 150 g stensalt pr. liter vann med vekslende mengde av EDTA og cadmiumhexacyanoferrat(II) og 168 g natriumhydrogenkarbonat, samt i saltoppløsninger med samme konsentrasjoner uten korrosjonsbeskyttelsesmiddel ble det innført prøvestykker av jernplater, som før forsøkene var blitt avetset og avfettet, og prøvene ble ni ganger om dagen utsatt for luft en kvart time. Tilsetningen²⁾ av natriumkarbonat ble gjennomført for å innstille saltoppløsningene på en nøytral pH-verdi (168 mg tilsvarende om trent 0,1 % med hensyn til saltvekten). Vekttapet ble bestemt ved veining, etter at det fastsittende jernoksyd ble fjernet med 0,16 molar oppløsning av dinatriumsaltet til etylendiamintetraeddiksyren i vann. Kontrollforsøk viste at jerntapet ved angrep av den nevnte oppløsning er mindre enn målenøyaktigheten til den her angitte metode for måling av korrosjon. Det viste vekttap for jernprøvestykkene ble angitt i gram pr. m² overflate pr. dag. Den mulige korrosjonsreduksjon i % regnes ut av vekttapet til et prøvestykke i saltoppløsning med korrosjonsmiddel dividert med vekttapet til en prøveplate i ren saltoppløsning og multiplisert med 100. Den således oppnådde verdi blir subtrahert fra 100 %.

For å vise at bare kombinasjonen av en aminopolykarboksylsyre, fortrinnsvis EDTA/(Fe(CN)₆)⁴⁻ bevirker en korrosjonsreduksjon, ble korrosjonsprøven gjennomført for hver komponent og cadmiumhexacyanoferrat(II) erstattet med kaliumhexacyanoferrat(II). Måleresultatene er sammenstilt i tabellene 1, 2, 3, 4 og 5.

2. Variasjon av molforholdet til $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ /EDTA

Etter at det er vist at entydig kombinasjon: oppløsbart salt av hexacyanoferro(II)-syre og en aminopolykarboksylsyre, fortrinnsvis dinatriumsaltet til etylendiamintetraeddiksyre, må tilordne korrosjonsreduksjonen, ble på den allerede omtalte måte gjennomført korrosjonsprøver hvorved molforholdet mellom EDTA og $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ ble variert.

Resultatene er angitt i tabellene 5 - 8.

3. Utskifting av natriumklorid med kalsiumklorid

Da det som veisalt i noen land foruten natriumklorid også blir benyttet kalsiumklorid, ble korrosjonsforsterkeren, inntil nu natriumklorid, erstattet med kalsiumklorid. Det kunne i forsøkene bli fastslått at også ved veisalt på basis av kalsiumklorid ble det oppnådd en korrosjonshemmende virkning ved anvendelsen av tilsetningsmidlet ifølge oppfinnelsen (sammenlign tabell 9).

Tab. 1

Korrosjonsforsøk på blanke jernplater med NaCl-oppløsninger på 15 g/l: 50 g/l og 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmidler. Korrosjonsinhibitoren var her calciumhexacyanferrat(II) + (oppløst i EDTA). Dessuten inneholdt saltoppløsningene med tilsetning av korrosjonsbeskyttelsesmiddel 168 mg NaHCO_3 for innstilling av saltoppløsningen på en pH-verdi = 7.

g salt/l H ₂ O	tilsetning	tilsetn.mengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middell- verdi.	
15 g/l			8.03	9.14	9.87
50 g/l			6.96	7.84	8.06
150 g/l			3.69	4.05	4.28
15 g/l	Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	100	8.62	8.51	8.49
50 g/l	"	"	6.82	6.59	6.63
150 g/l	"	"	3.35	3.34	3.34
15 g/l	Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	200	8.39	8.15	8.13
50 g/l	"	"	6.51	6.02	6.16
150 g/l	"	"	3.39	3.34	3.32
15 g/l	Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	400	8.35	8.04	8.34
50 g/l	"	"	6.25	6.0	6.20
150 g/l	"	"	2.71	2.93	3.01

131300

Fortsettelse tab. 1.

g salt/l H ₂ O	tilsetning	tilsetn.mengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middel- verdi.		
15 g/l	Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	800	7.45	7.51.	7.2	17.8
50 g/l	"	"	5.90	5.69	15.2	27.4
150 g/l	"	"	2.35	2.78	36.3	31.4
15 g/l	Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	1600	6.90	6.51	14.1	28.8
50 g/l	"	"	5.83	5.51	16.2	29.7
150 g/l	"	"	1.60	2.10	56.6	48.1
					51.6	52.1

131300

Tab. 2.

Korrosjonsforsøk på blanke jernplater med en NaCl-oppløsning på 15 g/l og 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmidler. Korrosjonsinhibitoren var her kaliumhexacyanferrat (II). Dessuten omfattet saltoppløsningen med tilsetning av korrosjonsbeskyttelsesmiddel 168 mg NaHCO_3 for innstilling av saltoppløsningen på en pH-verdi lik 7.

g salt/l H_2O	tilsetning	tilsetn.mengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m^2 dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsning uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr.Middel- verdi	
15 g/l			8.03 9.14 9.87	8	
50 g/l			6.96 7.84 8.06		
150 g/l			3.59 4.05 4.28		
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	97	10.48 11.71 11.74	-30.5	-28.1 -18.9 -25.8
50 g/l	"	"	7.96 8.96	8.70	-14.4 -14.3 - 7.9 -12.2
150 g/l	"	"	3.62 4.85	4.60	1.9 -19.8 - 7.5 - 8.5
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	193	8.53 9.31	9.88	-6.2 -7.3 + 0 -4.5
50 g/l	"	"	6.92 8.04	7.76	0.6 2.5 3.7 0.6
150 g/l	"	"	3.65 4.59	4.29	1.1 -13.3 + 0 -4.1
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	387	8.43 9.31	9.08	-5.0 -1.9 8.1 0.4
50 g/l	"	"	7.11 8.24	7.82	-2.1 -5.1 3.0 -1.4
150 g/l	"	"	3.29 4.08	3.92	10.8 -0.8 8.4 6.1

Fortsettelse tab. 2.

g salt / l H ₂ O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsning uten tilsetninger etter 3dgr. 6dgr. 9dgr. Middel- verdi		
15 g/l	K ₄ [Fe(CN) ₆]	774	8.50 9.49 9.22	-5.9 -3.8 6.6	-1.0	
50 g/l	"	"	7.64 8.52 8.15	2.0 -8.7 -1.2	-2.6	
150 g/l	"	"	2.92 3.91 3.63	20.9 3.5 15.2	13.2	
15 g/l	K ₄ [Fe(CN) ₆]	1547	8.70 9.80 9.38	-8.3 -7.2 5.0	-3.5	
50 g/l	"	"	7.02 7.33 7.06	-0.9 6.5 12.4	6.0	
150 g/l	"	"	1.86 2.98 2.99	49.6 26.4 30.1	35.4	

9

De benyttede mengder av K₄[Fe(CN)₆] tilsvare innholdet av [Fe(CN)₆]⁴⁻ i korrosjonsinhibitoren Cd₂[Fe(CN)₆].

Tegnet - betyr i denne tabell en korrosjonsøkning!

131300

Tab. 3.

Korrosjonsforsøk på blanke jernplater med NaCl-oppløsninger på 15 g/l; 50 g/l og 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmidler. Korrosjonsinhibitoren var her etylendiamintetraeddiksyre-dinatriumsalt (i det følgende betegnet som EDTA). Dessuten inneholdt saltoppløsningene med tilsetning av korrosjonsbeskyttelsesmiddel 168 mg NaHCO_3 for innstilling av saltoppløsningene på en pH-verdi = 7.

g salt/l H_2O	tilsetning EDTA	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m^2 dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi
15 g/l			11.20 10.47 10.29	
50 g/l			8.74 7.98 8.08	
150 g/l			5.28 4.66 4.78	
15 g/l	EDTA	170	9.14 8.53 8.86	18.4 18.5 13.9 16.9
50 g/l	"	"	7.58 6.97 7.06	13.3 12.7 12.3 12.8
150 g/l	"	"	4.84 4.44 4.27	8.3 4.7 10.7 7.9
15 g/l	"	340	9.36 8.76 9.29	16.4 16.3 9.7 14.1
50 g/l	"	"	8.33 7.60 7.78	4.7 4.8 3.7 4.4
150 g/l	"	"	5.28 4.58 4.27	1.7 10.7 4.1
15 g/l	"	680	9.30 8.48 8.82	17.0 19.0 14.3 16.8
50 g/l	"	"	7.72 6.94 7.39	11.7 13.0 8.5 11.1
150 g/l	"	"	4.52 4.37 4.53	14.4 6.2 5.2 8.6

Fortsettelse tab. 3.

g salt/l H ₂ O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi			
15 g/l	EDTA	1360	9.51 8.50 8.82	15.1	18.8	14.3	16.1
50 g/l	"	"	7.94 6.97 7.46	9.1	12.7	7.7	9.8
150 g/l	"	"	4.98 4.52 4.49	5.7	3.0	6.1	4.9
15 g/l	EDTA	2720	10.08 8.79 9.12	10.0	16.0	11.4	12.5
50 g/l	"	"	8.48 7.34 7.61	3.0	8.0	5.8	5.6
150 g/l	"	"	4.70 4.31 4.39	11.0	7.5	8.2	8.9

11

Cadmiumhexacyanferrat(II) ble oppløst i en vandig oppløsning av etylendiamintetraeddiksyre-
dinatriumsalt (molart forhold Cd₂[Fe(CN)₆]: EDTA = 1 : 2). De her anførte EDTA-mengder til-
svarer de for de i tabell 1 angitte Cd₂[Fe(CN)₆]-tilsetninger nødvendige EDTA-konsentrasjoner.

131300

Tab. 4.

korrosjonsforsøk på blanke jernplater med NaCl-oppløsning på 15 g/l; 50 g/l og 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmidler. Korrosjonsinhibitoren var her cadmiumklorid. Dessuten omfattet saltoppløsningene med tilsetning av korrosjonsbeskyttelsesmiddel 168 mg NaHCO_3 for innstilling av saltoppløsningen på en pH-verdi = 7.

g salt/l H_2O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m^2 dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi		
15 g/l			9.35	9.46	9.62	
50 g/l			8.23	8.23	8.43	
150 g/l			4.48	5.45	4.97	
15 g/l	CdCl_2	52	8.62	7.82	7.59	7.8
50 g/l	"	"	7.08	6.90	6.56	14.0
150 g/l	"	"	4.00	4.29	3.94	10.7
15 g/l	CdCl_2	105	8.52	7.96	7.66	8.9
50 g/l	"	"	7.58	7.24	6.66	7.9
150 g/l	"	"	4.32	4.40	3.98	3.6
15 g/l	CdCl_2	209	9.41	8.19	7.82	13.4
50 g/l	"	"	7.80	7.52	6.86	5.2
150 g/l	"	"	3.53	4.00	3.79	21.2
						10.7
						10.4
						23.7
						23.9

Fortsettelse tab. 4.

g salt/l H ₂ O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi
15 g/l	CdCl ₂	418	8.74 7.98 7.56	6.5 15.6 21.4 14.5
50 g/l	"	"	7.05 6.65 6.25	14.3 19.2 24.7 19.4
150 g/l	"	"	3.93 4.31 3.90	12.3 20.9 21.5 18.2
15 g/l	CdCl ₂	837	8.99 8.18 7.83	3.8 13.5 18.6 12.0
50 g/l	"	"	7.22 6.65 6.26	12.3 19.2 24.6 18.7
150 g/l	"	"	4.05 4.45 3.98	9.6 18.3 19.9 15.9

13

De benyttede mengder av CdCl₂ tilsvarer innholdet av Cd²⁺ i korrosjonsinhibitoren Cd₂[Fe(CN)₆].

131300

Tab. 5.

131300

Korrosjonsforsøk på blanke jernplater med NaCl-oppløsning på 15 g/l; 50 g/l und 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmiddel. Korrosjonsinhibitorerne var her kaliumhexacyan-ferrat(II) og etylen-diamintetraeddiksyre-dinatriumsalt. Dessuten inneholdt saltoppløsningene med tilsetning av korrosjonsbeskyttende midler 168 mg NaHCO_3 for innstilling av saltoppløsning på en pH-verdi = 7.

g salt/l H_2O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m^2 dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi.		
15 g/l			11.17 10.42 10.68			
50 g/l			9.12 10.11 9.59			
150 g/l			4.80 6.91 6.01			
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	96/170	8.80 9.88 9.61	21.1	5.2	10.0 12.1
50 g/l	"	"	7.13 8.54 8.03	21.8	15.5	16.3 17.9
150 g/l	"	"	4.47 6.30 5.39	6.9	8.8	10.4 8.7
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	387/680	8.98 9.64 9.40	19.6	7.5	12.0 13.0
50 g/l	"	"	7.53 8.79 8.38	17.4	13.1	12.6 14.4
150 g/l	"	"	3.91 5.26 4.63	18.5	23.9	23.0 21.8
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	774/1360	8.49 9.14 9.20	24.0	12.3	13.9 16.7
50 g/l	"	"	6.89 7.84 7.53	25.5	22.4	21.5 23.1
150 g/l	"	"	3.51 4.67 4.02	26.9	32.4	33.1 30.8

Fortsettelse tab. 5.

g salt/l H ₂ O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi.		
15 g/l	K ₄ Fe(CN) ₆ EDTA	1547/2720	8.42	9.33	9.00	24.6
50 g/l	"	"	6.49	7.28	6.85	28.8
150 g/l	"	"	2.42	3.05	2.77	49.6
						55.9
						54.0
						53.2

Cadmuimhexacyanferrat(II) ble oppløst i en vanndig oppløsning av etylen-diamintetraeddiksyre-dinatriumsalt (molart forhold $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{EDTA} = 1 : 2$).

Den her anførte EDTA-mengde tilsvarer den for de i tabell 1 angitte $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -tilsetninger nødvendige EDTA-konsentrasjoner.

De benyttede mengder av $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tilsvarer innholdet av $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i korrosjonsinhibitoren $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Tab. 6.

Korrosjonsforsøk på blanke jernplater med NaCl-oppløsninger på 15 g/l; 50 g/l og 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmidler. Korrosjonsinhibitoren var her kaliumhexacyanferrat(II) og etylendiamintetraeddiksyre-dinatriumsalt. Dessuten inneholdt saltoppløsningene med tilsetning av korrosjonsmidler 168 mg NaHCO_3 for innstilling av saltoppløsning på en pH-verdi = 7.

g salt/l H_2O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m^2 . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelvei.		
15 g/l			10.33	10.39	9.52	
50 g/l			9.30	8.67	8.16	
150 g/l			4.64	4.56	4.43	
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	200/176	10.95	10.02	9.18	-6.0 3.6 3.6 0.4
50 g/l	"	"	8.70	7.96	7.26	6.4 8.2 11.0 8.5
150 g/l	"	"	4.24	4.28	3.92	8.6 10.1 11.5 10.1
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	400/352	10.87	10.24	9.29	-5.2 1.4 2.4 -0.5
50 g/l	"	"	9.01	8.49	7.76	3.1 2.1 4.9 3.4
150 g/l	"	"	3.80	3.51	3.31	18.1 23.0 25.3 22.1
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	800/704	10.0	8.71	8.07	3.2 16.2 15.2 11.5
50 g/l	"	"	7.94	6.97	6.45	14.6 19.6 21.0 18.4
150 g/l	"	"	3.03	2.79	2.60	34.7 38.8 41.3 38.3

Fortsettelse tab. 6.

g salt/l H ₂ O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi.	
15 g/l	K ₄ Fe(CN) ₆ EDTA	1600/1480	9.66 8.57 7.97	6.5 17.5 16.3	13.4
50 g/l	" "	" "	6.11 6.00 5.54	34.3 30.8 32.1	32.4
150 g/l	" "	" "	2.12 2.10 2.00	54.3 53.9 54.9	54.4

Kaliumhexacyanferat(II) ble benyttet oppløst i en vandig oppløsning av etylendiamintetra-
eddiksyre-dinatriumsal (molart forhold K₄[Fe(CN)₆]: EDTA = 1 : 1).
Tegnet - betyr i denne tabell en korrosjonsøkning!

Korrosjonsforsøk på blank jernplate med NaCl-oppløsninger på 15 g/l; 50 g/l og 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmidler. Korrosjonsinhibitorer var her kaliumhexacyanoferrat(II) og etylendiamintetraeddiksyre-dinatriumsalt. Dessuten inneholdt saltoppløsningene med tilsetning av korrosjonsbeskyttelsesmidler 168 mg NaHCO_3 for innstilling av saltoppløsningene på en pH-verdi = 7.

g salt/l H ₂ O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelvei.
15 g/l			9.17 9.40 10.60	
50 g/l			7.13 7.60 8.61	
150 g/l			3.92 3.91 4.44	
15 g/l	K ₄ [Fe(CN) ₆] ^{EDTA}	200/88	8.27 8.17 9.31	9.8 13.2 12.2 11.7
50 g/l	"	"	6.44 6.29 7.22	9.7 17.2 16.1 14.3
150 g/l	"	"	3.26 3.57 4.09	16.8 8.7 7.9 11.1
15 g/l	K ₄ [Fe(CN) ₆] ^{EDTA}	400/176	7.58 7.56 8.87	17.3 19.6 16.3 17.7
50 g/l	"	"	6.42 6.49 7.44	10.0 14.6 13.6 12.7
150 g/l	"	"	3.25 3.40 4.00	17.1 13.0 10.0 13.4
15 g/l	K ₄ [Fe(CN) ₆] ^{EDTA}	800/352	8.17 8.32 9.35	10.9 11.5 11.8 11.4
50 g/l	"	"	6.63 6.60 7.43	7.0 13.2 13.7 11.2
150 g/l	"	"	2.94 3.14 3.45	25.0 19.7 22.3 22.3

Fortsettelse tab. 7.

g salt/l H ₂ O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi					
15 g/l	K ₄ [Fe(CN) ₆] _{EDTA}	1600/705	7.54	7.67	8.36	17.8	18.4	18.6	18.3
50 g/l	"	"	6.23	6.40	6.89	12.6	15.8	7.3	11.9
150 g/l	"	"	2.54	2.67	2.70	35.2	31.7	39.2	35.4

Kaliumhexacyanferrat(II) ble benyttet oppløst i en vandig oppløsning av etylen-diamintetra-
eddiksyre-dinatriumsalt (molart forhold K₄[Fe(CN)₆]: EDTA = 1 : 0,5).

Tab. 8.

Korrosjonsforsøk på blanke jernplater med en NaCl-oppløsning på 15 g/l; 50 g/l og 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmidler. Korrosjonsinhibitorer var her kaliumhexacyanferrat(II) og etylendiamidtetraeddiksyre-dinatriumsalt. Dessuten inneholdt saltoppløsnene med tilsetning av korrosjonsbeskyttelsesmidler 168 mg NaHCO_3 for innstilling av salt-oppløsnene på en pH-verdi = 7.

g salt/l H_2O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m^2 dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløs- uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi		
15 g/l			9.17	9.40	10.60	
50 g/l			7.13	7.60	8.61	
150 g/l			3.92	3.91	4.44	
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	200/529	7.71	7.94	8.68	15.9 15.5 18.1 16.5
50 g/l	"	"	6.82	6.66	7.78	4.3 12.4 9.6 8.8
150 g/l	"	"	3.58	3.68	4.11	8.7 5.9 7.4 7.3
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	400/1058	8.51	8.36	9.40	7.2 11.1 11.3 9.9
50 g/l	"	"	6.47	6.24	7.08	9.3 17.9 17.8 15.0
150 g/l	"	"	4.55	4.07	4.27	-16.1 -10.6 3.8 -7.6
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	800/2115	8.46	8.23	9.31	7.7 12.4 12.2 10.8
50 g/l	"	"	6.60	6.25	7.06	7.4 17.8 18.0 14.4
150 g/l	"	"	3.35	3.25	3.43	14.5 16.9 22.7 18.0

Fortsettelse tab. 8.

g salt/l tilsetning H ₂ O	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi.						
15 g/l	K ₄ [Fe(CN) ₆] _{EDTA}	1600/4230	7.09	7.32	8.32	22.7	22.1	21.5	22.1
50 g/l	"	"	5.90	5.94	6.30	17.2	21.8	26.8	21.9
150g/l	"	"	2.61	2.74	2.83	33.4	29.9	36.3	33.2

Kaliumhexacyanferrat(II) ble benyttet oppløst i en vandig oppløsning av etylen-diamintetra-
eddiksyre-dinatriumsalt (molart forhold $[K_4Fe(CN)_6] : EDTA = 1 : 3$).
Tegnet - betyr i denne tabell en korrosjonsøkning!

Tab. 9.

Korrosjonsforsøk på blanke jernplater med CaCl_2 -oppløsning på 15 g/l; 50 g/l og 150 g/l med og uten tilsetning av korrosjonsreduksjonsmidler. Korrosjonsinhibitoren var her kaliumhexacyanferat(II) og etylendiamintetraeddiksyre-dinatriumsalt. Dessuten inneholdt saltoppløsnene med tilsetning av korrosjonsbeskyttelsesmidler 168 mg NaHCO_3 for innstilling av saltoppløsningene på en pH-verdi = 7.

g salt/l H_2O	tilsetning	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m^2 dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3 dgr. 6dgr. 9dgr. Middelsverdi.		
				3 dgr.	6dgr.	9dgr.
15 g/l			16.69	16.41	17.07	
50 g/l			12.74	12.07	11.99	
150 g/l			6.95	6.77	6.99	
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	200/353	11.48	10.14	9.73	31.2
50 g/l	"	"	8.02	6.89	6.80	37.0
150 g/l	"	"	5.91	5.45	5.36	15.0
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	400/705	10.46	9.31	9.08	37.3
50 g/l	"	"	7.66	6.52	6.32	39.9
150 g/l	"	"	5.58	4.93	4.95	19.7
15 g/l	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{EDTA}$	800/1410	9.99	8.40	8.81	40.1
50 g/l	"	"	7.30	6.73	6.40	42.7
150 g/l	"	"	5.04	4.88	4.77	27.9

Fortsettelse Tab. 9.

g salt/l tilsetning H ₂ O	tilsetningsmengde i ppm forhold til salt	vekttap i g/m ² . dag etter 3dgr. 6dgr. 9dgr.	korrosjonsreduksjon i % i forhold til saltoppløsn. uten tilsetninger etter 3dgr. 6dgr. 9dgr. Middelverdi.		
15 g/l K ₄ [Fe(CN) ₆]EDTA	1600/2820	7.80	53.3	57.1	59.2
50 g/l "	"	6.97	45.3	48.0	48.8
150 g/l "	"	4.37	37.1	41.5	42.8
					40.5

23

Kaliumhexacyanferrat(II) ble benyttet oppløst i en vanndig oppløsning av etylendiamintetra-
eddisyre-dinatriumsalt (molart forhold K₄[Fe(CN)₆] : EDTA = 1 : 2).

131300

131300**P a t e n t k r a v**

1. Veisalt med et tilsetningsmiddel for reduksjon av korrosjon betinget av metallklorider, omfattende vannløselige salter av hexacyanoferro(II)-syre, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder 100 - 1600 g pr. tonn, fortrinnsvis 800 - 1600 g pr. tonn, av det vannløselige salt av hexacyanoferro(II)-syre, fortrinnsvis alkalihexacyanoferrat(II), og 44 - 4320 g pr. tonn, fortrinnsvis 700 - 1500 g pr. tonn, etylendiamintetraeddiksyre eller et salt derav.
2. Veisalt ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at hexacyanoferro(II)-syre og etylendiamintetraeddiksyre benyttes i et molforhold på 1 : 0,5 til 1 : 3, fortrinnsvis 1 : 1 til 1 : 2.

(56) Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1546035