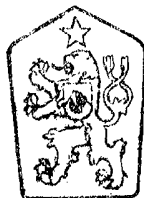


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260488

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 06 05 86

(21) [PV 3285-86.H]

(40) Zveřejněno 16 05 88

(45) Vydáno 15 04 89

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 5/08

C 01 B 25/38

C 01 F 11/00

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Antikorozní termicky stabilní pigment

1

2

Řešení se týká použití difosforečnanu di-vápenatého jako antikorozního termicky stabilního pigmentu, který při použití do nátěrových hmot, či jiných ochranných vrstev vykazuje výrazné antikorozně — inhibiční schopnosti. Je termicky stabilní do vysokých teplot, takže je použitelný i do výše teplotních protikorozně ochranných hmot. Stačí použít ho v poměrně malých množstvích a navíc obsahuje značný podíl surovinově nenáročné vápenaté složky. Řešení může mít použití v pigmentářské technologii, v průmyslu nátěrových hmot a vysokoteplotních hmot.

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

Nejúčinnějšími antikoroziními 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 antikorozičních účincích se mohou příznivě projevit i kationty fosforečnanů (známé je m. j. i příznivé působení vápenatých iontů).

Z fosforečných sloučenin jsou používány, resp. navrhovány k použití, jako antikoroziční 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 a nejnověji také difosforečnany zinku, manganu, mědi, kobaltu a niklu.

Z jednoduchých fosforečnanů je zatím nejrozšířenější fosforečnan zinečnatý ve formě dihydrátu — $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Známé 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 antikorozičních pigmentů i tehdy, jsou-li v podobě příměsí. Účinně zvyšují alkalitu vlhkosti, případně prostupují nátěrem či obecně protikorozně ochrannou vrstvou. Přesto však má použití jednoduchých fosforečnanů jako antikorozičních pigmentů řadu nevýhod.

Hlavní nevýhodou těchto sloučenin je, že zatím nedosahují antikorozičních účinků nejlepších pigmentů z olovnatých i chromanových a je třeba aplikovat je do nátěrových hmot v poměrně velkých množstvích (koncentracích), aby jejich antikoroziční 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 antikoroziční 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 antikoroziční hmoty.

Z hlediska dlouhodobého antikoroziního působení jednoduchých fosforečnanů může být také určitou nevýhodou jejich částečná rozpustnost ve vodných, ne zcela neutrálních

prostředcích (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 antikoroziční pigmenty představují tzv. polyfosforečná skla. Tyto vyšší lineární kondenzované fosforečnany obsahují anionty v podobě polymerního řetězce. Jsou navrhovány s různými kationty sodnými, draselnými a také vápenatými, hořečnatými a někdy i zinečnatými, kademnatými, hlinitými nebo železitými.

Polyfosforečná skla svými antikoroziními 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 rekrytalují 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 dlouhodobě 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 antikoroziční pigmenty cyklo-tetrafosforečnany některých dvojmocných kovů (m. j. i vápníku) odstraňují většinu nedostatků uvedených pro jednoduché fosforečnany i pro vyšší lineární fosforečnany. Jsou termicky velmi stabilní až do teploty svého tání (vápenatý produkt do 900°C). Nad touto teplotou se však rozkládají.

Cyklo-tetrafosforečnany jsou také chemicky velice stabilní, s velmi malou rozpustností ve vodných i ne zcela neutrálních prostředcích, takže jejich antikorozi 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 cyklo-tetrafosforečnan divápenatý, kdy je vápenatá složka velmi levná a bylo by z tohoto hlediska výhodné její podíl v pigmentu zvýšit, avšak zachovat přitom charakter kondenzovaného fosforečnanového aniontu (např. jako je tomu u difosforečnanu). Také příprava cyklo-tetrafosforečnanů není tak technologicky a konstrukčně náročná jako příprava druhých uvedených fosforečnanů. U některých produktů je však obtížnější zvládnutelná k docílení jejich dostatečné výtěžnosti m. j. tomu je i v případě cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého.

Jako antikorozi 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 je složkou surovinově náročnou. Z tohoto hlediska se jeví velice efektivní využití difosforečnanu nějakého levného kovu — např. vápníku.

Použití difosforečnanu divápenatého jako antikorozi pigmentu 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).

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ má vhodné základní pigmentové vlastnosti — hustotu, měrný povrch, spotřebu oleje, je zcela bílý a snadno dispergovatelný do organických i anorganických povliv. Rozpustnost difosforečnanu divápenatého je vyšší než cyklo-tetrafosforečnanu divápenatého, a tak se z něho uvolňují fosforečné pasivující ionty rychleji. Opět však stupňovitě a prakticky regulované, podle míry korozi působení prostředí.

V prvním stupni se pozvolna uvolňuje polovina aniontů a tuhý zbytek odpovídá jednoduchému fosforečnanu. Proto se v této fázi ještě téměř neporušuje nepropustnost nátěrového filmu, resp. jiné ochranné vrst-

vy, do které byl difosforečnan aplikován. Zbylý fosforečnan pak dále opět ještě antikorozně působí, takže celkově má $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dlouhodobější účinky. Je také zcela stabilní až do teploty svého tání 1 250 °C a i po dosažení této teploty je rovněž ještě stabilní.

Difosforečnan má molární poměr P/Ca rovný jedné. To je hodnota vyšší a z antikorozi hlediska výhodnější než u jednoduchých fosforečnanů a naopak je zase nižší a tím surovinově nenáročnější než u cyklo-tetrafosforečnanů. Obsah velice levné vápenaté složky je oproti cyklo-tetrafosforečnanu divápenatému dvojnásobný.

Při technologii přípravy difosforečnanu divápenatého 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 levného přírodního vápence, vápenného mléka (hydroxidu vápenatého) či odpadního uhlíčitanu vápenatého a méně kvalitní (extrakční) zředěné kyseliny fosforečné.

V dalším jsou uvedeny příklady některých stanovených pigmentových vlastností $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, jež zhruba odpovídají nejběžnějším anorganickým pigmentům. Dále jsou uvedeny příklady stanovených antikorozně-inhibičních schopností difosforečnanu divápenatého, které dokumentují jeho lepší schopnosti v tomto směru než mají komerční antikorozi pigmenty založené na dihydrátu jednoduchého fosforečnanu zinečnatého.

Příklad 1

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

hustota	3,1 g/cm ³
měrný povrch	1,05 m ² /g
spotřeba lněného oleje	17,5 g oleje na 100 g $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
pH vodného výluhu	6,85
— 8 dní po vložení ocel. plechu	7,08
— 8 dní po vyjmutí ocel. plechu	6,89
inhibiční vlastnosti vodného výluhu	
— korozi úbytky oceli po 8 dnech ponoření do výluhu $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	11,73 mg/g

Příklad 2

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

a) difosforečnan divápenatý ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

- b) komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým vysráženým na částechkách oxidu železitého (železitá červeně)
 $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O - Fe_2O_3]$
- c) komerční jádrový pigment tvořený jednoduchým fosforečnanem zinečnatým na částechkách oxidu titaničitého (titanové běloby)
 $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O - TiO_2]$

Nátěrová hmota s $Ca_2P_2O_7$ 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 % $Ca_2P_2O_7$.

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).

Tabulka

	Nátěry s komerčními jádrovými pigmenty		
	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O - Fe_2O_3$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O - TiO_2$	Nátěr s $Ca_2P_2O_7$
Korozní úbytky ocel. plechu (resp. plochy poškozeného nátěru v okolí 100mm řezu) v kondenzační komoře po 21 dnech (ČSN 03 8130)	43,8 g/m ² (38 mm ²)	31,6 g/m ² (52 mm ²)	16,35 g/m ² (37 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	11,45 g/m ²
Plochy poškozeného nátěru při zrychlené poncované zkoušce odolnosti proti podkorodování — podle Macha a Schiffmana (ČSN 67 3087)	28 mm ²	18 mm ²	15 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 ₂ O ₂	38,5 mm ²	32 mm ²	24,5 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 %	17,63 %

Příklad 3

Ocelové destičky s nátěry připravenými podle příkladu 2 s pomocí olejových nátěrových hmot s obsahem 10 hmot. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (resp. 63 % jádrových pigmentů) byly po dobu dvou roků (resp. jednoho roku) vystaveny působení povětrnostních podmínek východočeské chemicko-průmyslové aglomerace. Hmotnostní úbytky destiček v důsledku koroze (ČSN 03 8140) se pohybovaly při použití nátěru s $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ po dvou letech v rozmezí 16,2 až 23,1 g/m², zatímco při po-

užití nátěrů komerčními jádrovými pigmenty činily již po jednom roce 25 až 28 g/m².

Příklad 4

Byla posouzena termická stabilita difosforečnanu divápenatého kalcinací v elektrické peci na různé teploty do 1400 °C a rozбором kalcinátů metodami instrumentální analýzy. Ukázalo se, že $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ taje při 1250 °C, avšak z hlediska složení je stabilní až do 1400 °C. Po ochlazení a ztuhnutí opět představoval krystalický difosforečnan.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití difosforečnanu divápenatého jako antikorozního termicky stabilního pigmentu.