

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(11) DD 268 978 B1



Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 23 F 11/02

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 23 F / 298 990 0

(22) 23.12.86

(45) 17.10.90

(44) 14.06.89

(71) IPI des Amtes für Standardisierung, Meßwesen und Warenprüfung, PF 89 351, Königs Wusterhausen, 1600, DD

(72) Zander, Jürgen, Dipl.-Chem.; Pomrehn, Hans-Otto, Dipl.-Chem.; Mansee, Kurt, Dipl.-Chem.; Mistecki, Hans, Dipl.-Chem., DI;

(54) Dampfphaseninhibitor zur Verhinderung der Korrosion

ISSN 0433-5461

9 Seiten

Patentansprüche:

1. Dampfphaseninhibitor zur Verhinderung der Korrosion an Eisenwerkstoffen und Nichteisenmetallen, vorzugsweise zur Anwendung in der Militärtechnik, aus einem Gemisch an sich bekannter Korrosionsinhibitoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch aus einem leicht verdampfbaren Salz der Benzoessäure, einem Aminsatz einer nitroaromatischen Verbindung und einem Benzotriazol im Masseverhältnis von 10 bis 70:5 bis 50:1 bis 50 besteht.
2. Dampfphaseninhibitor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das leicht verdampfbare Salz der Benzoessäure Ammonium- oder Dicyclohexylammoniumbenzoat ist.
3. Dampfphaseninhibitor nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Aminsatz der nitroaromatischen Verbindung m-Nitrobenzoessäure oder o-Nitrophenol ist.

Hierzu 5 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen nitritfreien Dampfphaseninhibitor zur Verhinderung der atmosphärischen Korrosion an Eisenwerkstoffen und Nichteisenmetallen bei Transport und Langzeitlagerung von Militärtechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für den Großteil der Metalle sind über die Dampfphase inhibierend wirkende Stoffe bekannt. Bekannt sind in den Grundzügen auch die Reaktionsmechanismen der atmosphärischen Korrosion und der Wirkprinzipien vieler als Dampfphaseninhibitoren wirkender Stoffe.

Danach können Dampfphaseninhibitoren auf vielfältige Weise den Vorgang der atmosphärischen Korrosion hemmen oder praktisch vollständig verhindern, wobei jeder hochwirksame Inhibitor spezifisch in den Korrosionsvorgang, der für jedes Metall anders abläuft, eingreift, sie damit auch nur einzelne Metalle sicher schützen, so Nitrite Eisenwerkstoffe, z. B. dargestellt in US-PS 2.419.327, US-PS 2.432.839, US-PS 2.432.840, DE-PS 814.725, Benzoate merklich nur Eisenwerkstoffe, z. B. DE-OS 877.086, CS-PS 124.738, PL-PS 96.548, Benzotriazol Kupfer und Kupferlegierungen, z. B. US-PS 3.295.917, DE-PS 1.182.503, JP-PS 56-122.884, Mannich-Basen Buntmetalle, z. B. SU-US 147.410, SU-US 215.005, Morpholin-carbonat Silber, z. B. US-PS 2.503.803, Alkylphosphate Aluminium, z. B. US-PS 3.672.872.

Durch die Herstellung von Gemischen flüchtiger Stoffe wird versucht, sowohl mehrere Metalle gleichzeitig, Militärtechnik in komplexer Bauweise aus verschiedenen Metallen, vor Korrosion zu schützen als auch den Korrosionsschutz für einzelne Metalle zu verbessern. Dabei wird für einen sicheren Langzeitschutz der Eisenwerkstoffe fast immer auf Nitrite zurückgegriffen, z. B. in DD-PS 84.978, CS-PS 187.145, DE-PS 1.298.385, DE-PS 1.807.353, GB-PS 1.225.969, JP-PS 49-19.508, NL-PS 152.605, SU-US 730.927. Nitrite können mit Aminen die als kanzerogen bekannte Nitrosamine bilden. Bei Temperaturerhöhung, z. B. durch Sonneneinstrahlung auf im Freien abgestellte Militärtechnik, wird dieser Effekt verstärkt.

Gegenwärtig gibt es keinen nichttoxischen Einzelstoff, der als Dampfphaseninhibitor Eisenwerkstoffe vollständig vor Korrosion schützt. Es ist bisher auch nur vereinzelt gelungen, nitritfreie Stoffgemische zu finden, die als Dampfphaseninhibitoren eine befriedigende Schutzwirkung für Eisenwerkstoffe und einzelne Nichteisenmetalle gewährleisten. Durch Patente geschützt ist der gleichzeitige Einsatz mehrerer auf Eisenwerkstoffe schwächer wirkender Korrosionsschutzstoffe, nämlich aliphatischer Amine, Benzoate und Harnstoff oder Urotropin. So wird nach Patenten CS-PS 177.381 und CS-PS 188.739 Benzotriazol mit Benzoat und aliphatischem Amin kombiniert und nach CS-PS 182.642 Benzotriazol mit Amin, Benzoat und Harnstoff zum Schutz von Eisen, Kupfer und Aluminium.

Keiner der bisher bekannten nitritfreien Dampfphaseninhibitoren schützt mindestens Eisenwerkstoffe, Kupfer, Zink, Aluminium, Silber und deren Legierungen gleichzeitig und vollständig vor Korrosion. Für Eisenwerkstoffe wird kein so guter Schutz erreicht wie mit nitrithaltigen Inhibitoren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen nitritfreien Dampfphaseninhibitor zu schaffen, der eine breite Korrosionsschutzwirkung sowohl gegenüber Eisenwerkstoffen als auch Nichteisenmetallen aufweist und insbesondere effektiv für die Langzeitlagerung von Militärtechnik verwendbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, eine die Zielstellung erfüllende Zusammensetzung für einen Dampfphaseninhibitor vorzuschlagen.

Erfindungsgemäß besteht der nitritfreie Dampfphaseninhibitor zur Verhinderung der Korrosion an Eisenwerkstoffen und Nichteisenmetallen von Militärtechnik aus einer Kombination aus einem leicht verdampfbaren Salz der Benzoessäure, vorzugsweise Ammonium- oder Dicyclohexylammoniumbenzoat, einem Aminsatz einer nitroaromatischen Verbindung, vorzugsweise m-Nitrobenzoessäure oder o-Nitrophenol, und einem Benzotriazol im Verhältnis von 10 bis 70:5 bis 50:1 bis 50 Teilen.

Der synergistische Effekt dieses erfindungsgemäßen Dampfphaseninhibitors wird in den Beispielen belegt.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1:

Nachweis der Schutzwirkung von Einzelstoffen und Gemischen durch die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) mit den zugehörigen Figuren:

Fig. 1: mit an Stahl aufgenommenen SPK

Fig. 2: mit an Kupfer aufgenommenen SPK

Fig. 3: mit an Zink aufgenommenen SPK

Fig. 4: mit an Silber aufgenommenen SPK

Fig. 5: Vergleich der erfindungsgemäßen Gemische mit anderen Inhibitoren auf Nitritbasis für Stahl

Beispiel 2:

Nachweis der Korrosionsschutzwirkung über die Dampfphase

Stoffnummern und Kurvennummern der Figuren sind identisch. Die Kurven 1 aller Figuren sind die SPK des Grundelektrolyten.

Nr. 2 ist Ammoniumbenzoat,

Nr. 3 ist Cyclohexylammonium-m-nitrobenzoat,

Nr. 4 ist Dicyclohexylammonium-o-nitrophenolat,

Nr. 5 ist Benzotriazol,

Nr. 6 ist Dicyclohexylammonium-nitrit,

Nr. 7 ist ein Gemisch aus Nr. 6 und Nr. 4 entsprechend US-PS 2.943.909 im Verhältnis 1:1,

Nr. 8 ist ein Gemisch der Stoffe Nr. 2, 3 und 5 im Verhältnis 2:1:1,

Nr. 9 ist ein Gemisch der Stoffe Nr. 2, 4 und 5 im Verhältnis 2:1:1.

Beispiel 1:

Durch Vermischen der aufgeführten Stoffe werden die verschiedenen Gemische hergestellt.

Durch Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) wird die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Dampfphaseninhibitor-Gemische bewiesen und mit nitrithaltigen Dampfphaseninhibitoren verglichen.

Die Meßapparatur besteht aus Meßzelle, Variator, Potentiostat, Schreiber und elektronischem Millivoltmeter. Die Meßzelle ist ein 500-ml-Glasgefäß, das die Arbeitselektrode, bestehend aus dem zu prüfenden Metall in Form einer in Polyesterharz eingebetteten Scheibe mit einer freien Oberfläche von etwa 1 cm², die Gegenelektrode aus Platin, die Kalomel-Bezugselektrode, ein Thermometer und einen Rührer enthält. Mit Hilfe des Variators wird eine in einem vorgegebenen Bereich sich stetig ändernde Spannung an die Arbeits- und die Gegenelektrode gelegt. Dabei nimmt die Arbeitselektrode ein der augenblicklichen Spannung entsprechendes Potential an, dessen Differenz zum konstanten Potential der Bezugselektrode als Spannung in mV gemessen wird. Der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode durch den Elektrolyten fließende Strom kann am Anzeigeinstrument des Potentiostaten abgelesen und am Schreiber registriert werden.

Gearbeitet wird in 0,1 N Natriumsulfatlösung als Grundelektrolyt mit 0,01 M Inhibitorlösung bei konstantem pH von 7,5. Die Stärke der Inhibitorwirkung zeigt sich in der Verzögerung des Beginns eines Korrosionsstromflusses, also einer Verschiebung des auslösenden Potentials nach positiveren Werten und in der Abnahme des Korrosionsstromes.

Die Ergebnisse liegen als Figuren 1 bis 5 vor.

Die Einzelstoffe, Kurven 2 bis 5 der Fig. 1, verschieben das Potential des Stahles nur um 100 bis 250 mV in den positiveren Bereich bis zum Einsetzen eines starken Korrosionsstromes, dagegen wird durch die Gemische, Kurven 8 und 9, der Korrosionsstrom vollständig unterdrückt.

Die Kurven 6 und 7 der Fig. 5 beweisen auch eine ausgezeichnete Unterdrückung des Korrosionsstromes durch die nitrithaltigen Dampfphaseninhibitoren und eine Verschiebung des Beginns der Korrosion in den positiven Bereich. Eine vollständige Verhinderung wird jedoch nicht erreicht.

Kupfer wird durch die Einzelstoffe nur geringfügig beeinflusst, Kurven 2 bis 5 der Fig. 2, während die Gemische einen

Korrosionsstrom bis zu einer Potentialdifferenz von 800 mV, Kurve 8, bzw. 900 mV, Kurve 9, verhindern.

Zink wird durch die Einzelstoffe, Kurven 2 bis 5 der Fig. 3, nicht geschützt. Das für Kurve 9 verwendete Gemisch bewirkt eine starke Verschiebung, mit Gemisch Nr. 8 wird eine vollständige Unterdrückung des Korrosionsstromes erreicht.

Auch Silber wird durch die Gemische, Kurven 8 und 9 der Fig. 4, vollständig geschützt. Die Einzelstoffe unterdrücken den Korrosionsstrom stark, verhindern ihn aber mit Ausnahme von Benzotriazol ab 450 bis 550 mV nicht vollständig.

Beispiel 2:

Die aufgeführten Einzelstoffe und daraus hergestellte Gemische werden auf ihre Verwendbarkeit für verschiedenen Metalle geprüft. Es werden die Gemische 8 und 9 in den Mengenverhältnissen 2:1:1 und 1:1:1 hergestellt, außerdem das nitrithaltige Gemisch 7.

In Einlitergläsern der Abmessungen Höhe = 150 mm und Durchmesser = 100 mm wird je eine Schale mit 0,5 g Inhibitor eingestellt. An den Deckeln der Gläser werden frei hängend saubere Bleche aus Stahl StTzu, Kupfer, Aluminium Al 99,5, feuerverzinktem Stahl und galvanisch mit Silber beschichtete Kupferbleche der Abmessungen 50 mm mal 20 mm angebracht. Nach hermetischem Verschließen werden die Gläser 24 h bei Raumtemperatur aufbewahrt, anschließend geöffnet und je eine Schale mit 10 ml Wasser eingestellt und erneut dicht verschlossen. Die Proben werden 10 Zyklen, im Wechsel 8 h Aufbewahren bei 40°C und 16 h bei Raumtemperatur ohne Öffnen der Gläser, belastet.

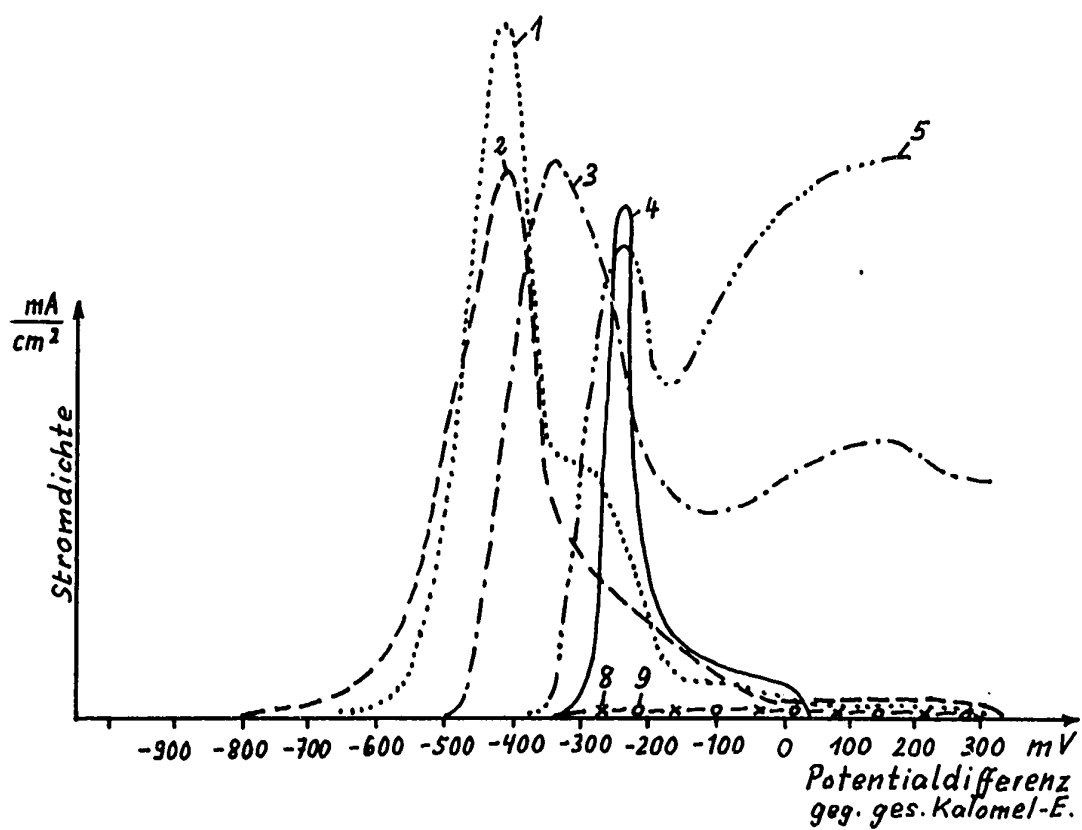
Keiner der Einzelstoffe 2, 3, 4 und 5 schützt Stahl unter diesen praxisnahen Bedingungen befriedigend vor Korrosion, der Rostansatz beträgt 5 bis 25%, während die Gemische 8 und 9 in den Mengenverhältnissen 2:1:1 und 1:1:1 ebenso wie die nitrithaltigen Gemische 6 und 7 einen vollständigen Schutz gewährleisten.

Auch bei Zink verhindert keiner der Einzelstoffe die Ausbildung weißer bis grauer Beläge aus Korrosionsprodukten, während die Gemische 8 und 9 eine Korrosion dieses Metalls sicher verhindern.

Aluminium und galvanisch erzeugte Silberschichten bleiben in Gegenwart aller geprüften Inhibitoren unverändert, während auf Kupfer auch in Gegenwart der Stoffe 2, 3 und 4 bunte Anlauffarben auftreten, dagegen nicht in Gegenwart von 5 und der Gemische 8 und 9.

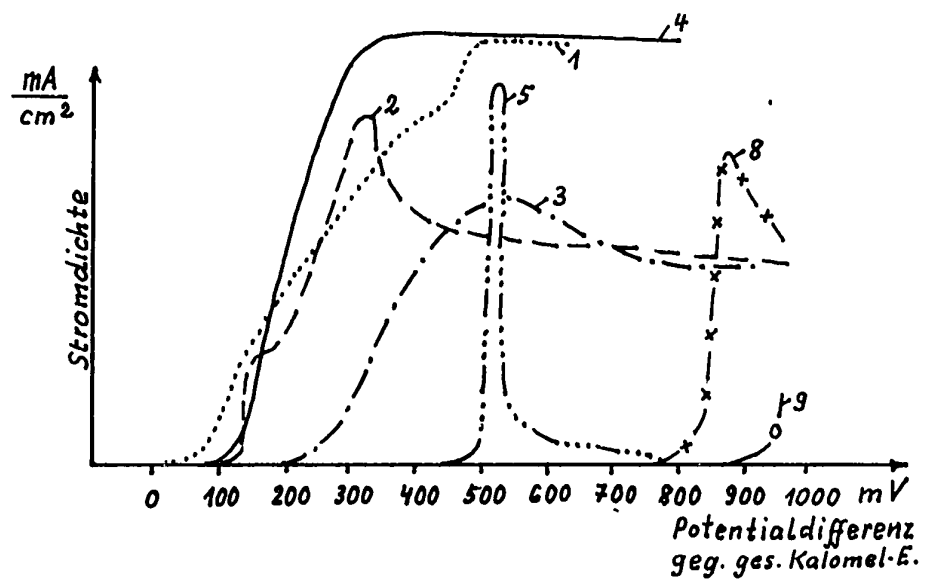
268978 4

9



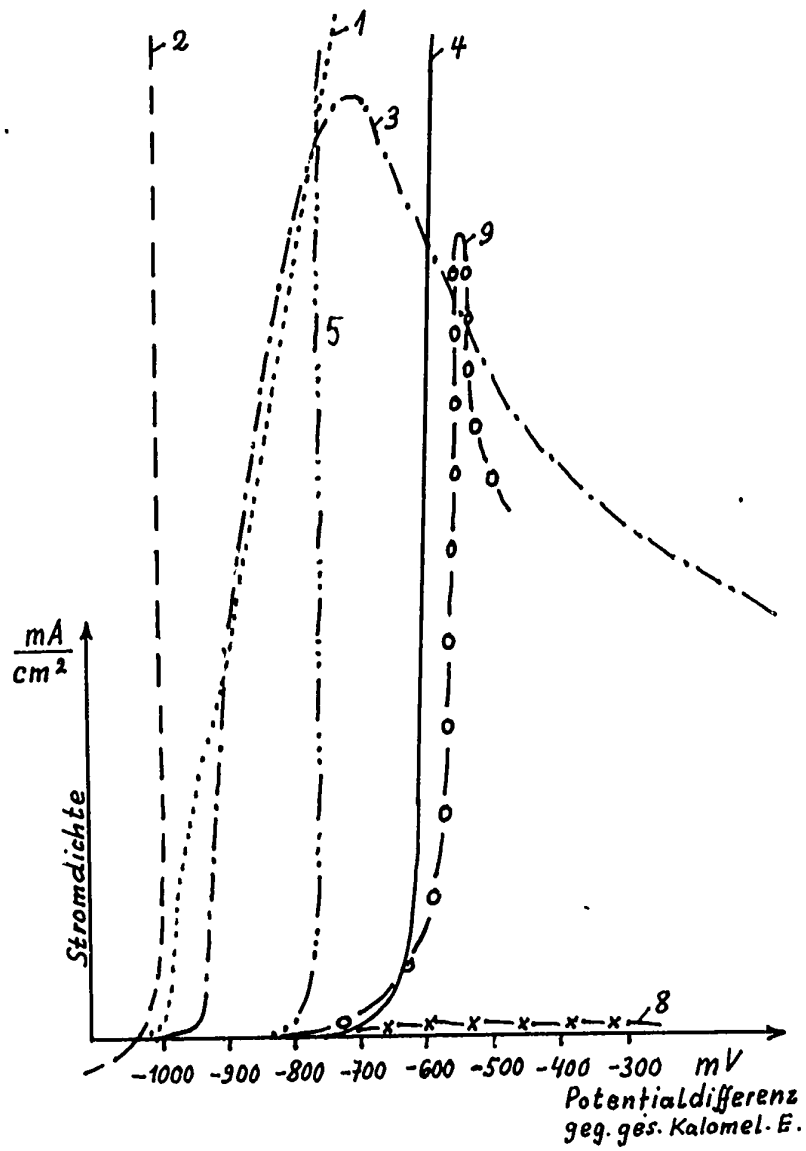
Figur 1

268978 5



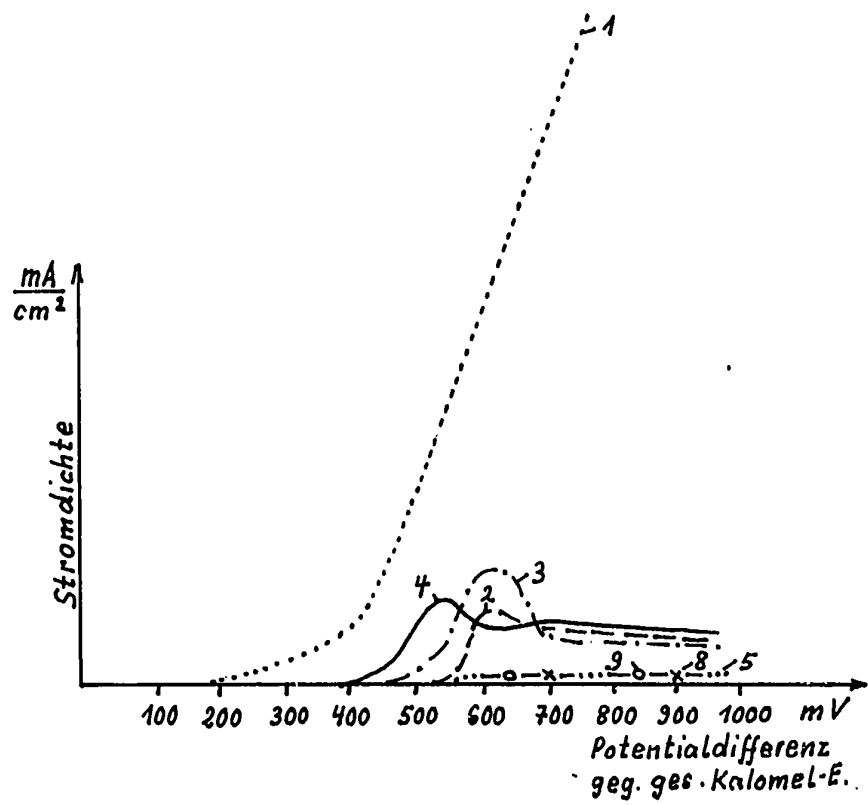
Figur 2

268978 6



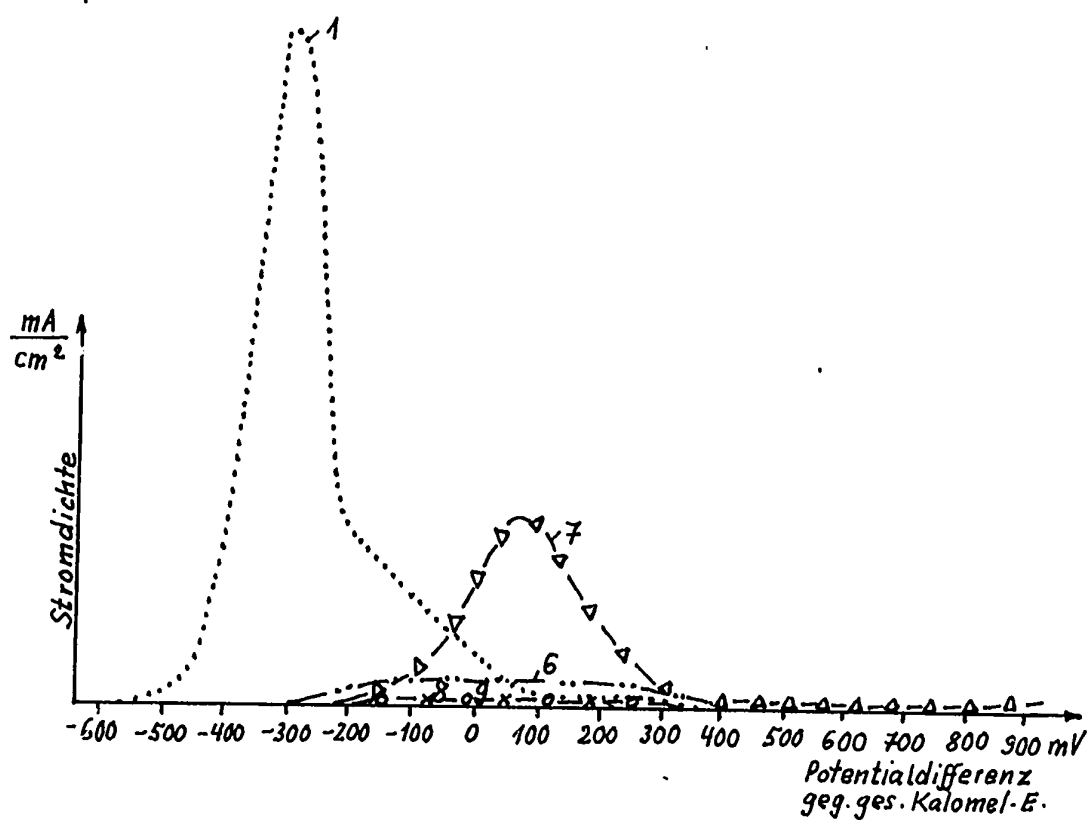
Figur 3

268978 7



Figur 4

268978 8



Figur 5